



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I682968 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：104105206

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 02 月 16 日

(51)Int. Cl. : C08L79/08 (2006.01)

C08G73/10 (2006.01)

C09K19/56 (2006.01)

G02F1/1337 (2006.01)

(30)優先權：2014/02/19 歐洲專利局

14155690.2

(71)申請人：瑞士商羅利克股份公司 (瑞士) ROLIC AG (CH)

瑞士

(72)發明人：艾格爾特 珍妮 弗朗西斯 ECKERT, JEAN-FRANCOIS (FR)；帕里卡 莎堤須
PALIKA, SATISH (IN)；羅斯 馬丁 ROTH, MARTIN (CH)；唐 倩 TANG, QIAN
(CH)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

TW 200942598A

JP 2008-214413A

審查人員：蔡瑜潔

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 57 頁

(54)名稱

液晶配向組成物，液晶配向膜及液晶顯示元件

(57)摘要

本發明係關於一種用於液晶之配向之光配向組成物。另外，本發明係關於由該組成物製備之液晶配向膜及塗層以及製造光學及電光學元件及裝置之用途。

The present invention relates to a photo-alignment composition for the alignment of liquid crystals. Further the present invention relates to the liquid crystal alignment film and coating layer prepared from the said composition and the use to fabricate optical and electrooptical elements and devices.

於 100 重量%之化合物(I)中，

- b) 至少一種包含光配向基團之光敏化合物(II)，
- c) 溶劑或溶劑混合物，
- d) 視情況存在之至少一種添加劑。

【0012】 一般而言，化合物(I)之量為化合物(I)及化合物(II)之重量總和之 50 重量%至 99.5 重量%，較佳 70 重量%至 99 重量%且最佳 80 重量%至 98 重量%。

【0013】 化合物(I)為包含衍生自四羧酸酐之酸酐結構單元、衍生自攜有至少兩個酚 OH-基之二胺之胺結構單元及視情況存在之衍生自無酚 OH-基之二胺之胺結構單元的寡聚物或聚合物。因此，化合物(I)在其分子結構中始終攜有酚 OH-基。若僅存在一種分子類型之二酐結構單元及一種分子類型之二胺結構單元，則該聚合物稱作均聚物。若存在若干不同二酐結構單元及/或若干不同二胺結構單元，則其稱作共聚物。此外，主鏈分子結構包含重複醯胺酸單元及醯亞胺單元，從而醯亞胺單元藉由具有伴隨的水分子裂解之環化反應由初步形成之醯胺酸單元衍生。醯胺酸單元與醯亞胺單元之比取決於反應條件，但一般必須施加高溫以引起環化，或另外必須使用諸如乙酸酐之脫水劑。在約-10℃至 80℃之相對低溫下之聚合物合成之標準條件下，獲得主要呈聚醯胺酸形式之聚合物化合物(I)。

【0014】 在本發明組成物已塗佈於基板表面上以提供用於液晶之光配向的配向層之後，通常進行在 80℃至 230℃之溫度範圍內的熱處理步驟，將大部分聚醯胺酸結構單元轉化為聚醯亞胺結構單元。

【0015】 化合物(I)由聚合至少一個四羧酸二酐與至少一個攜有酚

OH-基之二胺 $\text{NH}_2\text{-M-NH}_2$ 及視情況存在之一個或若干個無酚 OH-基之二胺 $\text{NH}_2\text{-B-NH}_2$ 形成。化合物(I)中之攜有酚 OH-基之二胺 $\text{NH}_2\text{-M-NH}_2$ 之量以化合物(I)之總重量計為至少 5 重量%。因此，以二酐及所有二胺之量之總和計，至少 5 重量%的二胺 $\text{NH}_2\text{-M-NH}_2$ 用於合成化合物(I)。由於聚合反應之性質，獲得具有不同數目 $(n+m)$ 之重複結構單元之聚合物鏈，導致鏈長度之分佈，且考慮到 A、B 及 M 殘基之不同分子量，導致聚合物分子量之分佈。儘管有可能藉由凝膠滲透層析法 (GPC) 量測此分佈，但測定聚合物化合物(I)之 0.5 重量%溶液之固有黏度 $[\eta]$ 作為平均分子量之相對量度更方便。固有黏度 $[\eta]$ 應在 0.20-1.0 dl /g，更佳 0.20-0.80 dl /g 範圍內。

【0016】 重複結構單元之平均總和 $(n+m)$ 為 10 至 200 之整數，且若化合物(I)不包含無酚 OH-基之二胺 $\text{NH}_2\text{-B-NH}_2$ 之殘基，則 n 為 0。整數 m 始終大於 0 且在 n 大於 0 之情況下（其中化合物(I)為共聚物），選擇 m 以便提供以 100 重量%化合物(I)計至少 5 重量%攜有酚基之二胺 $\text{NH}_2\text{-M-NH}_2$ 。

【0017】 若化合物(I)之分子量過小，其意謂若 $(n+m)$ 小於 10，則自組成物衍生之配向膜或塗層顯示較差電、熱及機械特性。若 $(n+m)$ 大於 200，則本發明組成物之黏度變得過高，使得處理及進一步應用極困難。具有 6-40 個 C 原子的無酚 OH-基之二胺 $\text{NH}_2\text{-B-NH}_2$ 不受特定限制且屬於脂族、環脂族及芳族二胺之類別。其中許多為液晶配向材料領域之專家已知且用作製備用於摩擦方法或光配向技術之液晶配向膜之單體或共聚單體。其可單獨使用或以兩種或兩種以上的組合形式使用。

【0018】 芳族二胺為較佳的。

【0019】 脂族及環脂族二胺 $\text{NH}_2\text{-B-NH}_2$ 之實例包括（但不限於）：

三亞甲基二胺；

四亞甲基二胺；

己二胺；

八亞甲基二胺；

1,4-二胺基環己烷；

4,4'-亞甲基雙(環己胺)；

4,4'-亞甲基雙(2-甲基環己胺)；

1,3-雙(胺基甲基)苯；

1,4-雙(胺基甲基)苯；

異果樹根皮酮二胺；

四氫二環戊伸二烯基二胺；

1,3-金剛烷二胺；

【0020】 較佳芳族二胺 $\text{NH}_2\text{-B-NH}_2$ 之實例包括（但不限於）：

間苯二胺；

對苯二胺；

1,5-二胺基萘；

4,4'-二胺基二苯基醚；

3,4'-二胺基二苯基醚；

4,4'-二胺基二苯基硫醚；

4,4-二胺-2,2'-二氯二苯基二硫醚；

4,4'-二胺基二苯基砒；

3,3'-二胺基二苯基砒；

4,4'-二胺基二苯基甲烷；

3,3'-二胺基二苯基甲烷；

3,4'-二胺基二苯基甲烷；

4,4'-二胺-3,3'-二甲基二苯基甲烷；

4,4'-二胺基二苯基乙烷；

3,3'-二胺基二苯甲酮；

4,4'-二胺基二苯甲酮；

3,4'-二胺基二苯甲酮；

2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷；

2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷；

2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷；

1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯；

1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯；

4,4'-二胺-二仲苯基-環己烷；

3,5-二胺-3'-三氟甲基苯甲醯苯胺；

3,5-二胺-4'-三氟甲基苯甲醯苯胺；

4,4'-二胺基苯甲醯苯胺；

二胺基萸衍生物，諸如 2,7-二胺基萸；9,9-雙(4-胺基苯基)萸；

二胺基蒽醌衍生物，諸如 1,5-二胺基蒽醌；

聯苯胺衍生物，諸如 4,4'-二胺基聯苯；4,4'-二胺-3,3'-二甲基聯苯；4,4'-

二胺-2,2'-二甲基聯苯；四甲基聯苯胺；4,4'-二胺-2,2'-雙(三氟甲基)聯二苯；

2,2',5,5'-四氯-4,4'-二胺基聯苯；2,2'-二氯-4,4'-二胺-5,5'-二甲氧基聯苯；3,3'-二

甲氧基-4,4'-二胺基聯苯；

5-胺基-1-(4'-胺基苯基)-1,3,3-三甲基茛滿；

6-胺基-1-(4'-胺基苯基)-1,3,3-三甲基茛滿；

4,4'-亞甲基-雙(2-氯苯胺)；

4,4'-(對伸丙基亞異丙基)雙苯胺；

4,4'-(間伸丙基亞異丙基)雙苯胺；

雙(4-胺基苯氧基)-2,2-二甲基丙烷；

【0021】 更佳芳族二胺 $\text{NH}_2\text{-B-NH}_2$ 之實例包括（但不限於）：

間苯二胺；

對苯二胺；

1,5-二胺基萘；

4,4'-二胺基二苯基醚；

4,4'-二胺基二苯基硫醚；

4,4'-二胺基二苯基砜；

4,4'-二胺基二苯基甲烷；

4,4'-二胺基二苯基乙烷；

2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷；

2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷；

2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷；

1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯；

1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯；

2,7-二胺基萸；

4,4'-二胺基聯苯；

4,4'-二胺-3,3'-二甲基聯苯；

4,4'-二胺-2,2'-二甲基聯苯；

4,4'-(對伸丙基亞異丙基)雙苯胺；

4,4'-(間伸丙基亞異丙基)雙苯胺；

雙(4-胺基苯氧基)-2,2-二甲基丙烷。

【0022】 尤佳芳族二胺 $\text{NH}_2\text{-B-NH}_2$ 為：

對苯二胺；

4,4'-二胺基二苯基醚；

4,4'-二胺基二苯基硫醚；

4,4'-二胺基二苯基甲烷；

4,4'-二胺基二苯基乙烷；

2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷；

1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯；

1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯；

4,4'-二胺-3,3'-二甲基聯苯；

4,4'-二胺-2,2'-二甲基聯苯；

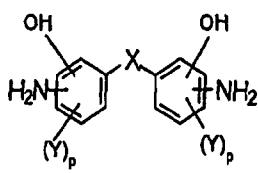
4,4'-(對伸丙基亞異丙基)雙苯胺；

4,4'-(間伸丙基亞異丙基)雙苯胺；

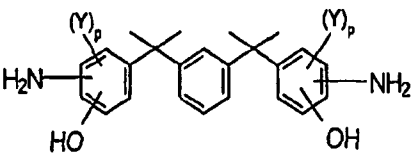
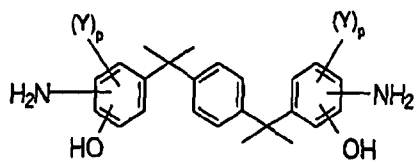
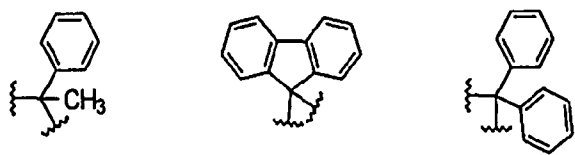
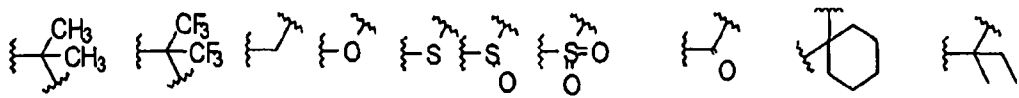
雙(4-胺基苯氧基)-2,2-二甲基丙烷。

【0023】 攜有至少兩個酚 OH-基之二胺 $\text{NH}_2\text{-M-NH}_2$ 為在如式 3 中表示之分子結構中包含兩個或三個苯環之芳族二胺基苯酚。其可單獨使用或以

兩種或兩種以上之組合形式使用。

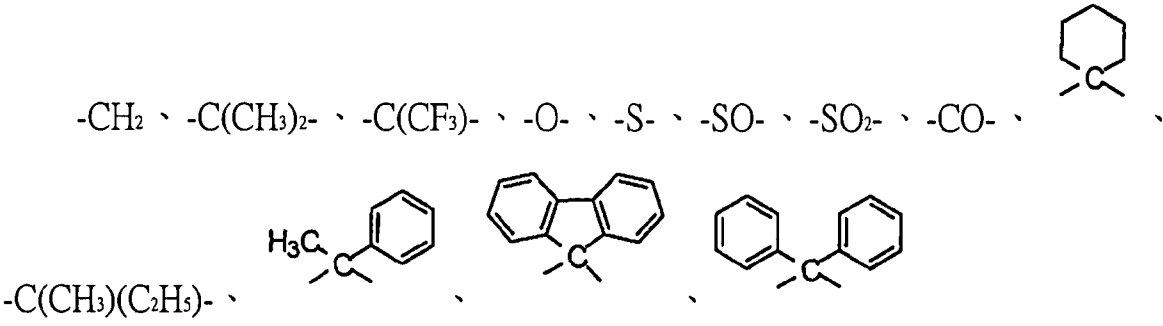


$\{X\}$ = 「直接鍵」或：



(式3)

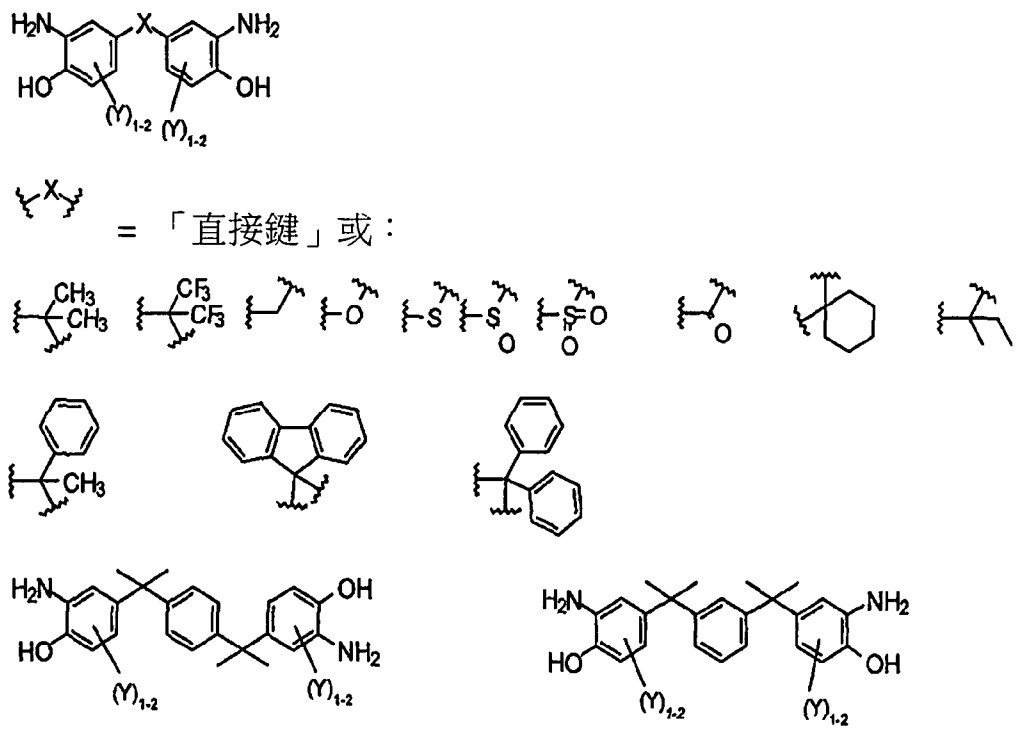
其中 X 表示二價橋聯基團，其為直接鍵或選自下式之基團：



且 Y 表示氫原子、C₁-C₄烷基、C₁-C₄烷氧基、鹵素 (Cl、F、Br 及 I) 且 p 表示 1-3 之整數。

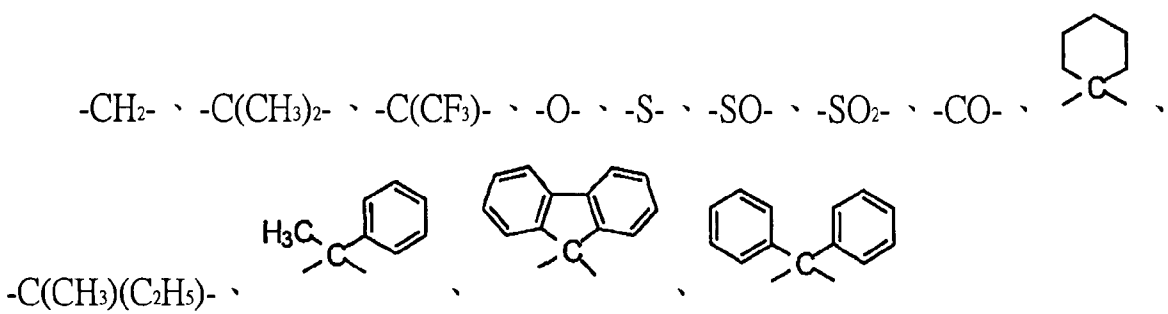
【0024】 酚 OH-基可相對於橋聯基團 X 處於鄰位、間位或對位且兩個胺基可相對於酚 OH-基處於鄰位或間位。

【0025】 較佳為攜有至少兩個酚 OH-基且在分子結構中包含兩個或三個苯環之雙鄰胺基苯酚，其中酚 OH-基相對於橋聯基團 X 處於對位且胺基相對於酚 OH-基處於鄰位，如式 4 中所示。



(式 4)

其中 X 表示二價橋聯基團，其為直接鍵或選自下式之基團：



且 Y 表示氫原子、C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷氧基、鹵素 (Cl、F、Br)。

【0026】 最佳二胺 NH₂-M-NH₂ 為具有以下式 5 表示之結構之雙鄰胺

四氫-4,8-甲橋呋喃并[3,4-d]氧呋-1,3,5,7-四酮；

3-(羧甲基)-1,2,4-環戊烷三甲酸 1,4:2,3-二酐；

六氫呋喃并[3',4':4,5]環戊[1,2-c]呋喃-1,3,4,6-四酮；

rel-[1S,5R,6R]-3-氧雜雙環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮-6-螺-3'-(四氫呋喃 2',5'-二酮)；

4-(2,5-二側氧基四氫呋喃-3-基)四氫化萘-1,2-二甲酸二酐，

5-(2,5-二側氧基四氫-呋喃-3-基)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二羧酸-二酐，

4-第三丁基-6-(2,5-二側氧基四氫-3-呋喃基)-2-苯并呋喃-1,3-二酮；

9-異丙基八氫-4,8-乙烯橋呋喃并[3',4':3,4]環四[1,2-*f*][2]苯并呋喃-1,3,5,7-四酮；

1,2,5,6-環辛烷四甲酸二酐；

八氫-4,8-乙烯橋呋喃并[3',4':3,4]環四[1,2-*f*][2]苯并呋喃-1,3,5,7-四酮；

八氫呋喃并[3',4':3,4]環四[1,2-*f*][2]苯并呋喃-1,3,5,7-四酮；

四氫-3,3'-雙呋喃-2,2',5,5'-四酮；

【0029】 適用於本發明之芳脂族及芳族四羧酸二酐之實例包括(但不限於)：

苯均四酸二酐；

3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐；

4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐；

3,3',4,4'-二苯砜四甲酸二酐；

1,4,5,8-萘四甲酸二酐；

2,3,6,7-萘四甲酸二酐；

- 3,3',4,4'-二甲基二苯基矽烷四甲酸二酐；
- 3,3',4,4'-四苯基矽烷四甲酸二酐；
- 1,2,3,4-呋喃四甲酸二酐；
- 4,4'-雙(3,4-二羧基苯氧基)苯硫醚二酐；
- 4,4'-雙(3,4-二羧基苯氧基)二苯砜二酐；
- 4,4'-雙(3,4-二羧基苯氧基)二苯基丙烷二酐；
- 3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐；
- 乙二醇雙(偏苯三甲酸)二酐；
- 4,4'-(1,4-伸苯基)雙(鄰苯二甲酸)二酐；
- 4,4'-(1,3-伸苯基)雙(鄰苯二甲酸)二酐；
- 4,4'-(六氟亞異丙基)雙苯二甲酸二酐；
- 4,4'-氧基二(1,4-伸苯基)雙(鄰苯二甲酸)二酐；
- 4,4'-亞甲基二(1,4-伸苯基)雙(鄰苯二甲酸)二酐；
- 4-第三丁基-6-(2,5-二側氧基四氫-3-呋喃基)-2-苯并呋喃-1,3-二酮。
- 【0030】** 適用於本發明之四羧酸二酐之尤佳實例包括：
- 1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐；
- 1,2,3,4-環戊烷四甲酸二酐；
- 2,3,5-三羧基環戊乙酸二酐；
- 四氫-4,8-甲橋呋喃并[3,4-d]氧呋-1,3,5,7-四酮；
- 3-(羧甲基)-1,2,4-環戊烷三甲酸 1,4:2,3-二酐；
- 六氫呋喃并[3',4':4,5]環戊[1,2-c]呋喃-1,3,4,6-四酮；
- 5-(2,5-二側氧基四氫呋喃-3-基)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二甲酸二酐；

苯均四酸二酐；

4-(2,5-二側氧基四氫呋喃-3-基)四氫化萘-1,2-二甲酸二酐；

5-(2,5-二側氧基四氫-3-呋喃基)-5-甲基-3a,4,5,9b-四氫萘并[1,2-c]呋喃-1,3-二酐；

5-(2,5-二側氧基四氫-3-呋喃基)-3a,4,5,9b-四氫萘并[1,2-c]呋喃-1,3-二酐；

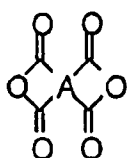
5-(2,5-二側氧基四氫-3-呋喃基)-7-甲基-3a,4,5,7a-四氫-2-苯并呋喃-1,3-二酐；

4-第三丁基-6-(2,5-二側氧基四氫-3-呋喃基)-2-苯并呋喃-1,3-二酐；

4,4'-(六氟亞異丙基)雙苯二甲酸二酐；及

雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐。

【0031】 聚醯亞胺及/或聚醯胺酸化合物(i)可藉由液晶配向材料領域中之專家已知之方法製備。此等化合物較佳藉由使至少一種四羧酸二酐



(式 6)

與至少一種攜有酚-OH 基之二胺 $\text{NH}_2\text{-M-NH}_2$ 及視情況存在之一個或若干個無酚-OH 基之二胺 $\text{NH}_2\text{-B-NH}_2$ 於有機溶劑或溶劑混合物中反應而合成。化合物(I)中攜有酚 OH-基之二胺 $\text{NH}_2\text{-M-NH}_2$ 之量為以化合物(I)之總重量計至少 5 重量%。因此，以二酐及所有二胺之量之總和計，至少 5 重量%的二胺 $\text{NH}_2\text{-M-NH}_2$ 用於合成化合物(I)。

【0032】 用於合成中之酸酐官能基相對於胺官能基之比例可任意選

擇，但將在一定程度上決定所得聚合物化合物(I)之平均分子量，如例如藉由其固有黏度 $[\eta]$ 表示。較佳地，酸酐分子當量相對於胺分子當量之比將在 0.75 至 1.25 範圍內。

【0033】 有機溶劑或溶劑混合物之類型可與用於製備本發明之光配向組成物之溶劑相同或不同。其不受特定限制，只要初步形成之聚醯胺酸溶解即可。較佳為具有高介電常數及高極性但缺乏酸性氫原子之非質子性極性溶劑，諸如 N-甲基吡咯啉酮、N-乙基吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、二甲亞砜、四甲基脲、六甲基磷酸三醯胺或 γ -丁內酯。尤佳為 N-甲基吡咯啉酮、N-乙基吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺或 N-甲基吡咯啉酮及/或 N-乙基吡咯啉酮與 γ -丁內酯之混合物。

【0034】 溶劑或溶劑混合物之量不受特定限制。較佳地，選擇其屬於以反應混合物(溶劑+二酐+二胺)之總量計約 99 重量%至 60 重量%範圍內。可便利地選擇溶劑之量以允許易於處理聚醯胺酸溶液以及進行本發明之光配向組成物之後續製備而不必在與其他組分混合之前藉由例如另外蒸發溶劑來調節聚合物濃度。

【0035】 聚合物合成在 -20°C 至約 100°C ，更佳地 -10°C 至 80°C 之溫度下進行，反應時間較佳在 30 分鐘至 48 小時範圍內。

【0036】 初步形成之反應產物主要呈聚醯胺酸形式，由胺基之開環加成衍生為環酐基。其可按原樣用於直接製備本發明之光配向組成物，或聚醯胺酸化合物(i)可藉由使聚合物溶液在諸如水或甲醇之非溶劑中沈澱，接著在減壓下乾燥所收集之固體聚合物而以固體形式分離。使聚醯胺酸溶解於溶劑中且與非溶劑一起沈澱之程序可在需要進一步純化時重複。當使用如

上文所述之聚醯胺酸化合物(I)之配向組成物已塗佈或印刷至基板上以提供用於液晶之光配向的配向層時，通常需要在 80°C 至 230°C 之溫度範圍內的熱處理步驟以將大部分聚醯胺酸結構轉化為聚醯亞胺結構。

【0037】 或者，亦有可能在製備本發明組成物之前藉由將初步形成之聚醯胺酸溶液加熱至 80°C 至 200°C 之溫度及/或藉由添加諸如乙酸酐或三氟乙酸酐之脫水劑將其部分或完全轉化為聚醯亞胺溶液。脫水環化反應亦可藉由諸如三乙胺之三級胺、N-乙基二異丙胺或吡啶催化。藉由使用此等環化程序，一些醯亞胺環實際上呈異醯亞胺結構形式為有可能的。

【0038】 如上文所述製備之聚醯亞胺化合物(I)可直接用於直接製備本發明之光配向組成物，或聚醯亞胺化合物(I)可藉由使聚合物溶液在諸如水或甲醇之非溶劑中沈澱，接著在減壓下乾燥所收集之固體聚合物而以固體形式分離。使聚醯亞胺溶解於溶劑中且與非溶劑一起沈澱之程序可在需要進一步純化時重複。

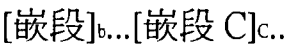
【0039】 除經由酸酐分子當量相對於胺分子當量之比調節聚醯亞胺及/或聚醯胺酸化合物(I)之適當平均分子量以外，在聚合物合成期間添加端鏈改質劑（亦稱作鏈終止劑）可為有利的。若化合物(I)由於二胺之化學計算量過量而含有胺端基，則除二酐以外，亦可使用單官能酸酐。若化合物(I)由於二酐之化學計算量過量而含有酸酐端基，則除二胺以外，亦可使用單官能胺。

【0040】 端鏈改質劑之量較佳在以用於合成中之二酐及二胺之總量計 10 重量%或 10 重量%以下的範圍內。端鏈改質劑之實例為單官能酸酐，諸如琥珀酸酐、順丁烯二酸酐、鄰苯二甲酸酐、正癸基琥珀酸酐、正十二

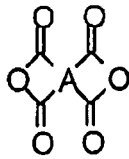
烷基琥珀酸酐、正十四烷基琥珀酸酐及正十六烷基琥珀酸酐。其他末端改質劑為單胺，諸如苯胺、正丁胺、環己胺、正戊胺、正己胺、正庚胺、正辛胺、正壬胺、正癸胺、正十一烷胺及正十二烷胺。

【0041】 聚醯亞胺及/或聚醯胺酸化合物(I)可為均聚或共聚性的。

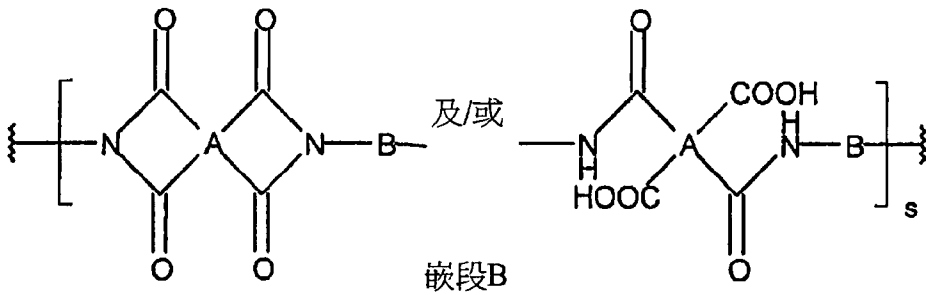
【0042】 若僅一種分子類型之二酐及一種分子類型之二胺用於製備，則其稱作均聚物。若使用一種以上分子類型之二酐及二胺，則其稱作共聚物。較佳地，化合物(I)為共聚物且包含一種分子類型之二酐及兩種分子類型之二胺，一種為無額外酚 OH-基之 $\text{NH}_2\text{-B-NH}_2$ 類型且一種為含有酚 -OH 基之 $\text{NH}_2\text{-M-NH}_2$ ，其限制條件為二胺 $\text{NH}_2\text{-M-NH}_2$ 之量為以二胺 $\text{NH}_2\text{-B-NH}_2$ 及 $\text{NH}_2\text{-M-NH}_2$ 之總量計 10 重量%。更佳地為包含一種分子類型之二酐及一種含有酚 OH-基之二胺 $\text{NH}_2\text{-M-NH}_2$ 之均聚化合物(I)。尤佳為呈包含以下重複嵌段單元之嵌段共聚物形式之共聚化合物(I)：



其中嵌段 B 包含預聚合重複結構單元，其來自至少一種分子類型之二酐

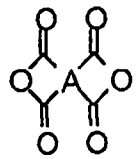


及至少一種分子類型之根據式 3 之無酚 OH-基之二胺 $\text{NH}_2\text{-B-NH}_2$

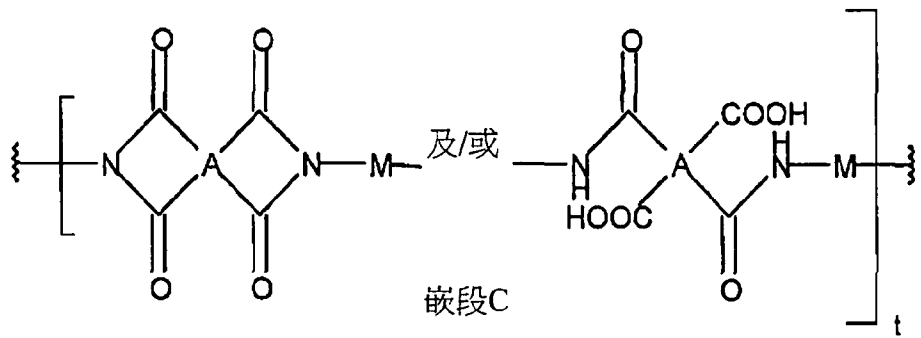


(式 3)

且嵌段 C 包含預聚合重複結構單元，其來自至少一種分子類型之二酐



及至少一種分子類型之根據式 4 之具有酚 OH-基之二胺 NH₂-M-NH₂



(式 4)

其中 b 及 c 為表明聚合物鏈中之重複嵌段單元數目之整數且 s 及 t 為表明嵌段 B 及嵌段 C 中之重複結構單元數目之整數，使得 bxs+cxt 為 10 至 1000 之值，其限制條件為至少 10 重量%之嵌段 C 之重複單元存在於 100 重量%之化合物(I)中。

【0043】 嵌段共聚物..[嵌段 B]b...[嵌段 C]c..可藉由此項技術中已知之若干方法製備。在一種方法（方法 A）中，第一嵌段（例如嵌段 B）藉由使用化學計算量莫耳過量之二酐或二胺使第一二酐及第一二胺於溶劑或溶劑混合物中反應來預聚合。在二酐過量之情況下，第一嵌段將於預聚物鏈中含有酸酐端基。在二胺過量之情況下，第一嵌段將於預聚物鏈中含有胺端基。

【0044】 第二嵌段（例如嵌段 C）之第二二酐及第二二胺隨後添加至

預聚合第一嵌段之反應溶液中且經反應以得到第二嵌段，從而將根據以下選擇化學計算量莫耳過量之第二二酐或第二二胺：

i) 若第一嵌段由於第一二酐過量而含有酸酐端基，則第二嵌段之第二二胺將以莫耳過量使用。此將於第二嵌段中產生胺端基

ii) 若第一嵌段由於第一二胺過量而含有胺端基，則第二嵌段之第二二酐將以莫耳過量使用。此將於第二嵌段中產生酸酐端基。

【0045】 當根據 i) 形成具有胺端基之第二嵌段時，其將同時與含有酸酐端基之第一嵌段反應，產生嵌段共聚物形式之化合物(I)。

【0046】 當根據 ii) 形成具有酸酐端基之第二嵌段時，其將同時與含有胺端基之第一嵌段反應，產生嵌段共聚物形式之化合物(I)。

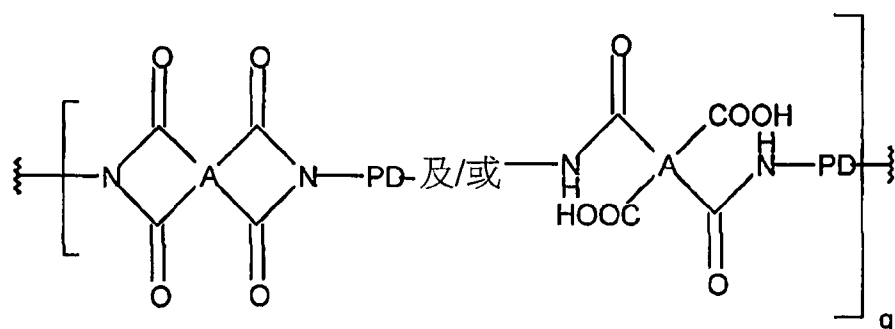
【0047】 可使用端鏈改質劑以與上文關於非嵌段聚合物所述相同之方式限制化合物(I)之平均分子量。

【0048】 在另一種方法（方法 B）中，第一嵌段（例如嵌段 B）藉由使用化學計算量莫耳過量之二酐或二胺使第一二酐及第一二胺於溶劑或溶劑混合物中反應來預聚合。在二酐過量之情況下，第一嵌段將於預聚物鏈中含有酸酐端基。在二胺過量之情況下，第一嵌段將於預聚物鏈中含有胺端基。第二嵌段（例如嵌段 C）隨後藉由使用化學計算量莫耳過量之二酐或二胺使第二二酐與第二二胺於溶劑或溶劑混合物中反應來分開製備。在二酐過量之情況下，第二嵌段將於預聚物鏈中含有酸酐端基。在二胺過量之情況下，第二嵌段將於預聚物鏈中含有胺端基。第一嵌段隨後與第二嵌段反應以產生呈嵌段聚合物形式之化合物(I)，其限制條件為

iii) 若第一嵌段含有酸酐端基，則第二嵌段應含有胺端基，及

鹵素（氟、氯、溴）；氰基； C_1 - C_4 烷氧基；羧酸；具有直鏈或分支鏈 C_1 - C_{12} 烷基之酯基，視情況經氟基或氰基取代；具有 1 至 12 個 C 原子之直鏈或分支鏈烷基及環烷基，視情況經氟基或氰基取代；具有 6 至 18 個 C 原子之芳族基，視情況經上述基團取代。

【0053】 此等較佳光敏化合物(II)可由通用結構式 7 表示：



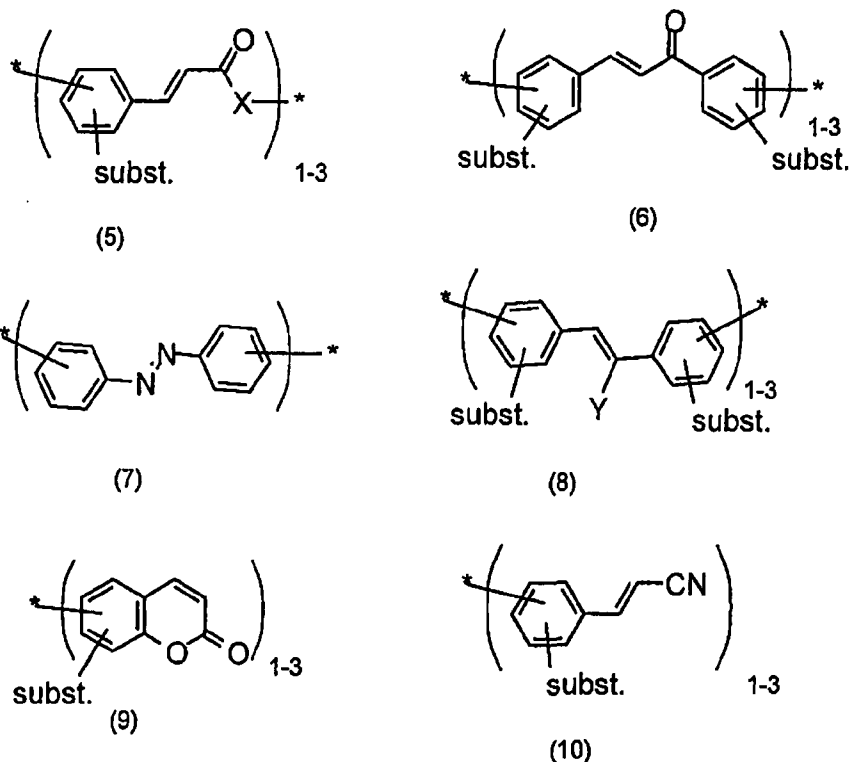
(式 7)

其中 A 為四羧酸二酐之四價有機殘基且具有與關於化合物(I)所解釋相同之含義，q 為表明分子鏈中之重複結構單元數目之整數，其平均值為約 10 至約 200，且 PD 為分子結構中包含上述光敏光配向基團之芳族二胺 NH_2 -PD- NH_2 之二價殘基。該等光配向基團表示於下式 8 中。通用分子末端處之星號表明基團可建構至二胺 NH_2 -PD- NH_2 中之殘基 PD 中之位置。結構 (5) 中之 X 表示 -O-、-S- 或 NR^1 ，其中 R^1 表示氫原子或 C_1 - C_6 烷基。

【0054】 併入此等光配向基團之鍵可經由單鍵、經由酯基、硫酯基、醚基、碳酸酯基、醯胺基或硫醚基實現。較佳地，該鍵係藉由使用額外間隔基及上述鍵基實現。如本發明之上下文中所用之術語「間隔基」為具有 6 至 40 個 C 原子之未經取代或經取代之芳族、碳環或雜環基或較佳為環狀、直鏈或分支鏈、經取代或未經取代之 C_1 - C_{24} 伸烷基，其中一或多個不相鄰 - CH_2 - 基團可彼此獨立地經選自以下之基團置換：-O-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-

-NR¹-、-NR¹-CO-、-CO-NR¹-、-NR¹-CO-O-、-O-CO-NR¹-、-NR¹-CO-NR¹-、
-CH=CH-、-C≡C-、-O-CO-O 及-Si(CH₃)₂-O-Si(CH₃)₂-，其中 R¹ 表示氫原子或
C₁-C₆ 烷基。

【0055】 一個、兩個或三個光配向基團可連接於二胺 NH₂-PD-NH₂。



(式 8)

【0056】 結構(5)表示作為 α ， β -不飽和羰基之實例之肉桂酸酯基，
其中 X 包括-O-；-NR¹-，其中 R¹ 為 H 或 C₁-C₄ 烷基或-S-且 subst.表示取代基，
諸如鹵素（氟、氯、溴）；氰基；C₁-C₄ 烷氧基；羧酸；具有直鏈或分支鏈
C₁-C₁₂ 烷基之酯基，視情況經氟基或氰基取代；具有 1 至 12 個 C 原子之直
鏈或分支鏈烷基及環烷基，視情況經氟基或氰基取代；具有 6 至 18 個 C 原
子之芳族基，視情況經上述基團取代。至多 3 個此類取代基可包含於結構(5)
之芳族部分中且二胺 NH₂-PD-NH₂ 可攜有結構 5 一次或兩次。

【0057】 結構(6)表示查耳酮基且 subst.表示與關於結構(5)所述相同之

酸(II)溶解於溶劑中且與非溶劑一起沈澱之程序可在需要進一步純化時重複。當使用如上文所述之聚醯胺酸化合物(I)之配向組成物已塗佈或印刷至基板上以提供用於液晶之光配向的配向層時，通常應用在 80°C 至 230°C 之溫度範圍內進行的熱處理步驟以將大部分聚醯胺酸結構轉化為聚醯亞胺結構。

【0070】 或者，亦有可能在製備本發明組成物之前藉由將初步形成之光敏化合物(II)之聚醯胺酸溶液加熱至 80°C 至 200°C 之溫度及/或藉由添加諸如乙酸酐或三氟乙酸酐之脫水劑將其部分或完全轉化為聚醯亞胺溶液。脫水環化反應亦可藉由諸如三乙胺之三級胺、N-乙基二異丙胺或吡啶催化。藉由使用此等環化程序，醯亞胺環中的一些實際上呈異醯亞胺結構形式為有可能的。如上文所述製備之聚醯亞胺化合物(II)可以其聚合物溶液形式用於直接製備本發明之光配向組成物，或聚醯亞胺化合物(II)可藉由使聚合物溶液在諸如水或甲醇之非溶劑中沈澱，接著在減壓下乾燥所收集之固體聚合物而以固體形式分離。使聚醯亞胺(II)溶解於溶劑中且與非溶劑一起沈澱之程序可在需要進一步純化時重複。除經由酸酐分子當量相對於胺分子當量之比調節聚醯亞胺及/或聚醯胺酸化合物(II)之適當平均分子量以外，在聚合物合成期間添加端鏈改質劑（亦稱作鏈終止劑）可為有利的。若光敏化合物(II)由於化學計算量過量之二胺而含有胺端基，則除二酐以外，亦可使用單官能酸酐。若光敏化合物(II)由於化學計算量過量之二酐而含有酸酐端基，則除二胺以外，亦可使用單官能胺。

【0071】 端鏈改質劑之量較佳在以用於合成中之二酐及二胺之總量計 10% 或 10% 以下的範圍內。端鏈改質劑之實例為單官能酸酐，諸如琥珀

酸酐、順丁烯二酸酐、鄰苯二甲酸酐、正癸基琥珀酸酐、正十二烷基琥珀酸酐、正十四烷基琥珀酸酐及正十六烷基琥珀酸酐。其他末端改質劑為單胺，諸如苯胺、正丁胺、環己胺、正戊胺、正己胺、正庚胺、正辛胺、正壬胺、正癸胺、正十一烷胺及正十二烷胺。

【0072】 以本發明組成物之總重量計，化合物(I)及化合物(II)之重量總和為 0.5 重量%至 30 重量%，較佳 1 重量%至 20 重量%且更佳 2 重量%至 10 重量%。

【0073】 較佳地，根據本發明之組成物呈澄清溶液形式。用於本申請案中之溶劑或溶劑混合物可為任何種類的，只要其可溶解組成物且提供基本特性即可，諸如良好處理效能、良好儲存穩定性、足夠黏度及溶液在基板材料上之良好可塗佈性或可印刷性。

【0074】 用於本發明組成物之溶劑或溶劑混合物（在組成物中稱為 c)）之非限制性實例包含來自以下群組之溶劑：

(i) 非質子性極性溶劑，諸如 N-甲基吡咯啉酮；N-乙基吡咯啉酮；N-乙烯吡咯啉酮；N,N-二甲基甲醯胺；N,N-二甲基乙醯胺；1,3-二甲基-2-咪唑啉酮；二甲亞碸。

(ii) 酯溶劑，諸如乙酸甲酯；乙酸乙酯；乙酸正丙酯；乙酸異丙酯；乙酸正丁酯；乙酸異丁酯；乙酸正戊酯；乙酸異戊酯；丙酸異丙酯；丙酸正丁酯；丙酸正戊酯；丙酸異丁酯；異丁酸異丁酯；乙酸 2-乙基己酯；單甲醚乙酸丙二醇酯；單乙醚乙酸丙二醇酯；單丁醚乙酸丙二醇酯；乙酸 1-甲氧丙酯；乙酸 2-羥基乙酯；丙酸 2-羥基乙酯；丙酸 2-羥基-2-甲基乙酯；乙酸環己醇酯；二乙酸丙二醇酯；甲醚乙酸二丙二醇酯；二乙酸 1,4-丁二醇酯；

二乙酸 1,6-己二醇酯；2-乙氧基乙醇乙酸丁酯；乳酸乙酯；乳酸正丙酯；乳酸異丙酯；3-甲氧基丙酸甲酯；3-乙氧基丙酸甲酯；3-甲氧基丙酸乙酯；3-乙氧基丙酸乙酯。

(iii) 內酯，諸如 γ -丁內酯；己內酯。

(iv) 酮，諸如丙酮；甲基乙基酮；甲基丙基酮；甲基異丁基酮；2-庚酮；3-庚酮；4-庚酮；甲基異戊基酮(2-甲基-5-己酮)；二異丁酮；5-甲基-3-庚酮；2-辛酮；異果樹根皮酮；異亞丙基酮；環己酮；3,3,5-三甲基環己酮；環戊酮。

(v) 碳酸酯，諸如碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲基丙酯。

(vi) 二醇及二醇醚，諸如乙二醇單乙醚；乙二醇單丁醚；乙二醇單己醚；乙二醇單異丙醚；乙二醇單丙醚；二伸乙甘醇單乙醚；二伸乙甘醇單丁醚；二伸乙甘醇單己醚；二伸乙甘醇單異丙醚；丙二醇單甲醚；丙二醇單乙醚；丙二醇單丙醚；丙二醇單丁醚；二丙二醇單甲醚；二丙二醇單丁醚；乙二醇二甲醚；二伸乙甘醇二甲醚；二伸乙甘醇二乙醚；丙二醇二甲醚；二丙二醇二甲醚；二丙二醇甲基正丙醚。

(vii) 醚，諸如苯甲醚；四氫呋喃；2-甲基四氫呋喃；二噁烷；甲基第三丁醚。

(viii) 腈，諸如乙腈；異戊腈；2-甲基丁腈。

(ix) 縮醛，諸如縮乙醛(甲醛二乙縮醛)；縮丙醛(甲醛二正丙縮醛)；縮丁醛(甲醛二正丁縮醛)；1,3-二氧雜環戊烷；2,5,7,10-四氧雜十一烷。

(x) 醇，諸如異丙醇；異丁醇；丁醇；戊醇；異戊醇；環己醇；正己醇；甲基異丁基甲醇；1-甲氧基丙醇；2-乙基-1-己醇；2-甲基-1-戊醇。

(xi) 鹵化烴溶劑，諸如二氯甲烷；1,2-二氯乙烷；1,4-二氯丁烷；三氯乙烷；氯苯；鄰二氯苯； α, α, α -三氟甲苯。

(xii) 烴，諸如己烷；庚烷；辛烷；壬烷；癸烷；十一烷；苯；甲苯；二甲苯。

【0075】 本發明組成物中之溶劑或溶劑混合物之類型及百分比主要取決於用以製備用於製造光學及電光學元件及裝置之液晶配向膜或塗層之塗佈或印刷方法。

【0076】 印刷或塗佈本發明組成物之已知方法包括旋塗、滾塗及印刷方法，諸如彈性凸版、平版、凹版及噴墨印刷。在此等方法中，噴墨印刷最近已獲得高普及性，尤其用於製備較大裝置，諸如 TV 顯示器。各種方法中之每一者需要調配物中之溶劑組分之類型及濃度之適當平衡以提供極佳塗佈結果，諸如規則塗層厚度、良好延展性及不存在塗層缺陷。由於組成物不受特定塗佈或印刷方法限制，因此不可給出溶劑之精確選擇。

【0077】 儘管如此，本發明人已發現組成物較佳包含具有高介電常數及高極性但缺乏酸性氫原子之非質子性極性溶劑，諸如 N-甲基吡咯啉酮或 N-乙基吡咯啉酮及 γ -丁內酯。較佳地，此兩種溶劑共以大於 30 重量%進入組成物。

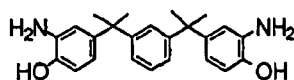
【0078】 另外，為了改良處理特性、塗佈品質或調節黏度，調配物可進一步包括極性質子性或非質子性不良溶劑或非極性不良溶劑。極性質子性或非質子性不良溶劑之實例包括（但不限於）諸如以下之群：縮醛、醇、單烷基化或二烷基化二醇、羧酸酯（較佳高度分支的）、烷氧基脂族羧酸酯、乳酸酯、酮（較佳高度分支的）、醚、碳酸酯、腈（只要溶解之聚醯胺酸及

知方法合成，例如藉由相應雙酚經硝酸之硝化，接著使用例如水合肼及諸如 Pd/C 之催化劑還原二硝基化合物（下文實施例 1-3）。

【0085】 製備具有光配向基團之光敏化合物(II)之非限制性實施例提供於光聚合物實施例 PP1 至 PP7 中。其他光敏化合物(II)為市售的或可根據目前先進技術製備。

製備二胺基苯酚化合物

實施例 1：製備 2-胺基-4-[1-[3-[1-(3-胺基-4-羥基-苯基)-1-甲基-乙基]苯基]-1-甲基-乙基]苯酚



【0086】 硝化：以 17.30 g (0.050 莫耳) 4,4'-(1,3-伸苯基二亞異丙基)雙酚（雙酚 M）[13595-25-0]及 130 ml 二氯甲烷填充 350 ml 4 頸反應器。攪拌懸浮液且藉由冰浴冷卻至 0°C 且經 1 小時緩慢（逐滴）添加 11.30 g 65% 硝酸水溶液，將溫度保持於 0°C 至 5°C 之間。攪拌淡棕色反應混合物且再在此溫度下保持 4 小時。

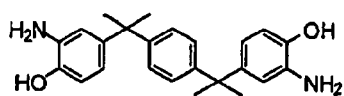
【0087】 添加 120 ml 水且劇烈攪拌混合物以將過量硝酸萃取至水相中。分離水相且相繼用 150 ml 10%碳酸氫鈉水溶液及 150 ml 純水萃取有機二氯甲烷相一次。二氯甲烷相經少量硫酸鈉脫水，過濾且經旋轉式蒸發器濃縮濾液以產生 43 g 黃棕色油。藉由添加異丙醇（100 mL）及用冰浴冷卻實現結晶。在數小時之後，形成淡棕色懸浮液，將其過濾且用冷異丙醇洗滌殘餘物。在真空中在 40°C 下乾燥固體產物，獲得 15 g（理論值之 68%）黃棕色晶狀 2,2'-二硝基-雙酚 M。HPLC 純度（254 nm，面積%）：88%。

【0088】 還原：將 14.00 g (0.0321 莫耳) 2,2'-二硝基-雙酚 M 溶解於 80 ml N-甲基-吡咯啉酮 (NMP) 中。添加 1.925 g 催化劑鈀/碳 E1002 U/W (購自 Degussa)，接著添加 30 ml 甲醇。將黑色懸浮液加熱至 45°C。在 30 分鐘內逐滴添加 8 ml (約 0.168 莫耳 NH_2NH_2) 單水合肼 98% (約 65% NH_2NH_2)。溫度快速上升至甲醇之回流溫度 (76-80°C)，且反應伴隨有氮氣逸出。藉由 90°C 之油浴使黑色反應混合物回流 2 小時。在冷卻至 40°C 內部溫度之後，濾出催化劑。將淡黃色透明濾液再次加熱至 90°C 且添加 180 ml 水。產物開始結晶。在冷卻至 0°C 之後，過濾晶體，用水洗滌且在真空中在 50°C 下乾燥至恆重。獲得 10.45 g (理論值之 86.6%) 略微米色、晶狀 2-胺基-4-[1-[3-[1-(3-胺基-4-羥基-苯基)-1-甲基-乙基]苯基]-1-甲基-乙基]苯酚，HPLC 純度 (230 nm，面積%)：96%。

$^1\text{H-NMR}$ 300 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm:

8.72 (s, 2H), 7.17-6.24 (m, 10H), 4.35 (s, 4H), 1.49 (s, 12H)

實例 2: 製備 2-胺基-4-[1-[4-[1-(3-胺基-4-羥基-苯基)-1-甲基-乙基]苯基]-1-甲基-乙基]苯酚



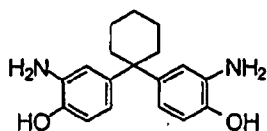
【0089】 硝化：將 140 ml 二氯甲烷中之 17.32 g (0.05 莫耳) 4-[1-[4-[1-(4-羥基-3-胺基-苯基)-1-甲基-乙基]苯基]-1-甲基-乙基]苯酚 (雙酚 P) [2167-51-3] 根據實施例 1.16 中所述之程序用 11.30 g 65% 硝酸水溶液處理。獲得 18 g (理論值之 74%) 綠黃色、晶狀 4-[1-[4-[1-(4-羥基-3-硝基-苯基)-1-甲基-乙基]苯基]-1-甲基-乙基]-2-硝基-苯酚。HPLC 純度 (254 nm，面積%)：95.2%。

【0090】 還原：將 90 ml NMP 及 35 ml 甲醇中之 16.00 g (0.0366 莫耳) 二硝基化合物根據實施例 1 中所述之程序用 2.20 g 鈀/碳催化劑及 9.5 ml 單水合肼處理。獲得 13.24 g (理論值之 96%) 略微米色、晶狀 2-胺基-4-[1-[4-[1-(3-胺基-4-羥基-苯基)-1-甲基-乙基]苯基]-1-甲基-乙基]苯酚，HPLC 純度 (230 nm，面積%)：97%。

¹H-NMR 300 MHz, DMSO-d₆, δ ppm:

8.72 (s, 2H), 7.06 (s, 4H), 6.54-6.43 (m, 6H), 4.35 (s, 4H), 1.51 (s, 12H)

實施例 3：製備 2-胺基-4-[1-(3-胺基-4-羥基-苯基)環己基]苯酚



【0091】 硝化：將 140 ml 二氯甲烷中之 18.78 g (0.07 莫耳) 4-[1-(4-羥基)環己基]苯酚[843-55-0]根據實施例 1 中所述之程序用 15.61 g 65%硝酸水溶液處理。獲得 15.84 g (理論值之 63%) 黃色、晶狀 4-[1-(4-羥基-3-硝基-苯基)環己基]-2-硝基-苯酚。HPLC 純度 (254 nm，面積%)：97.3%。

【0092】 還原：將 110 ml NMP 及 55 ml 甲醇中之 20.00 g (0.056 莫耳) 二硝基化合物根據實施例 1 中所述之程序用 3.35 g 鈀/碳催化劑及 14 ml 單水合肼處理。結晶粗產物 (20.54 g) 自 100 ml 乙醇再結晶以產生 16.3 g (理論值之 98%) 略微米色產物，HPLC 純度 (254 nm，面積%)：98.8%。

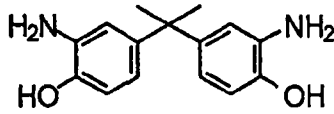
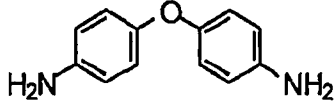
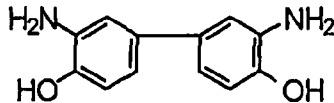
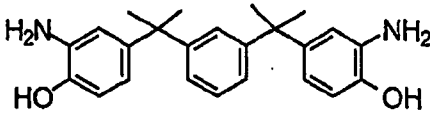
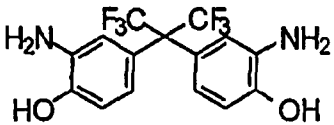
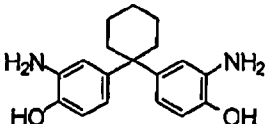
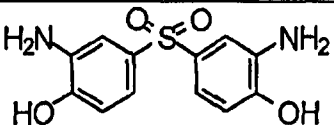
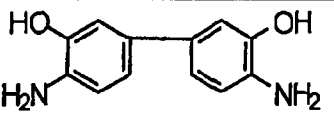
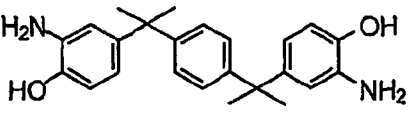
¹H-NMR 300 MHz, DMSO-d₆, δ ppm:

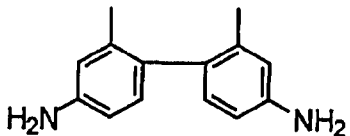
【0093】 NMR 分析顯示產物與溶劑 NMP 形成混合物

8.63 (s, 2H), 6.51 -6.48 (m, 4H), 6.31 -6.28 (m, 2H), 4.29 (s, 4H), 2.02 (單寬峰, 4H), 1.43 (單寬峰, 6H)。

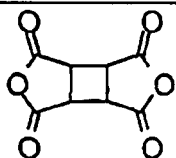
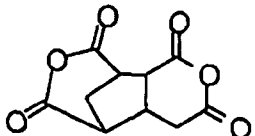
【0094】 均聚或共聚聚醯亞胺及聚醯胺酸化合物(I)之製備

用於製備聚合物之二胺之清單

結構	名稱
 2,2-雙(3-胺基-4-羥苯基)丙烷	二胺 1
 4,4'-氧基雙苯胺	二胺 2
 2-胺基-4-(3-胺基-4-羥基-苯基)苯酚	二胺 3
 2-胺基-4-[1-[3-[1-(3-胺基-4-羥基-苯基)-1-甲基-乙基]苯基]-1-甲基-乙基]苯酚	二胺 4 (製備實施例 1)
 2-胺基-4-[1-(3-胺基-4-羥基-苯基)-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]苯酚	二胺 5
 2-胺基-4-[1-(3-胺基-4-羥基-苯基)環己基]苯酚	二胺 6 (製備實施例 3)
 2-胺基-4-(3-胺基-4-羥基-苯基)磺醯基-苯酚	二胺 7
 2-胺基-5-(4-胺基-3-羥基-苯基)苯酚	二胺 8
 2-胺基-4-[1-[4-[1-(3-胺基-4-羥基-苯基)-1-甲基-乙基]苯基]-1-甲基-乙基]苯酚	二胺 9 (製備實施例 2)

 4-(4-胺基-2-甲基-苯基)-3-甲基-苯胺	二胺 10
---	-------

【0095】 用於聚合物製備之二酐之清單

結構	名稱
 環丁烷-1,2,3,4-四甲酸二酐	CBDA
 2,3,5-三羧基-環戊乙酸-1,2,3,4-二酐	TCA

聚合物實施例 P1：自二胺 1（2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷）及二酐（CBDA）製備聚醯胺酸

【0096】 在室溫下由 40.70 g NMP 中之 10.00 g（38 mmol）2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷製備溶液。添加 7.59 g（38 mmol）CBDA 且在室溫下攪拌反應混合物 24 小時。此後，用 30 g THF 稀釋反應混合物且倒入過量水中以使聚合物沈澱。

【0097】 在 40°C 下於真空中乾燥沈澱之產物 24 小時以產生 16.5 g 呈灰白色固體之聚醯胺酸（名稱 PAA-1）。固有黏度[η]=0.40 dl/g。

¹H-NMR 300 MHz, DMSO-d₆, δ ppm:
12.32 (單寬峰, 約 2H), 9.55 - 9.49 (m, 4H), 7.65 (s, 2H), 6.74 (s, 4H), 3.98 - 3.28 (m, 4H), 1.52(s, 6H)

【0098】 類似於聚合物實施例 P1 中所述之程序，以下聚合物製備自下表中指定之二胺及二酐：

聚合物實施例	二胺	二酐	固有黏度 [η]dl/g	¹ H-NMR 300 MHz, DMSO-d ₆ , δ ppm
P2 (比較實施例, 無酚 OH), (PAA-2)	二胺 2	CBDA	0.69	12.32 (單寬峰, 2H), 10.15 (s, 2H), 7.60-7.56 (m, 4H), 6.96-6.93 (m, 4H), 3.88-3.53 (m, 4H)。
P3 (PAA-3)	二胺 3	CBDA	0.45	
P4 (PAA-4)	二胺 4	CBDA	0.42	
P5 (PAA-5)	二胺 5	CBDA	0.48	12.7 (單寬峰, 2H), 10.30 (s, 2H), 9.52 (s, 2H), 8.22-8.17 (d, 2H), 6.90-6.81 (m, 4H), 3.99- 3.50 (m, 4H)。
P6 (PAA-6)	二胺 1+二胺 2 1/1 (莫耳)	CBDA	0.53	
P7 (PAA-7)	二胺 1+二胺 2 2/8 (莫耳)	CBDA	0.50	
P8 (PAA-8)	二胺 6	CBDA	0.44	12.49 (單寬峰, 2H), 9.56 (s, 2H), 9.47 (s, 2H), 7.71 (s, 2H), 6.74-6.71 (m, 4H), 4.00-3.51 (m, 4H), 2.28-2.09 (m, 4H), 1.45 (單寬峰, 6H)
P9 (PAA-9)	二胺 7	CBDA	0.34	
P10 (PAA-10)	二胺 8	CBDA	0.99	
P11 (PAA-11)	二胺 9	CBDA	0.54	12.48 (單寬峰, 2H), 9.51-9.58 (m, 4H), 7.70 (s, 2H), 7.08 (s, 4H), 6.74 (s, 4H), 3.99-3.45 (m, 4H), 1.55 (s, 12H)
P12 (PAA-12)	二胺 1	TCA	0.49	
P14 (PAA-14)	二胺 10	CBDA	0.50	

【0099】 聚合物實施例 P13：自二胺 1 (2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷) 及 CBDA (嵌段 1) 及二胺 2 (4,4'-氧基雙苯胺) 及 CBDA (嵌段 2) 製備嵌段型共聚聚醯胺酸；嵌段 1:嵌段 2 之比=54:46 (重量%)。將 1.8086 g 2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷溶解於 25.11 g N-甲基-吡咯啉酮中且冷卻至 0 °C。添加 1.569 g CBDA 且在室溫下攪拌混合物 2 小時。

【0100】 添加 1.6022 g 4,4'-氧基雙苯胺且攪拌直至完全溶解。添加 0.0754 g 琥珀酸酐且將混合物冷卻至 0°C。添加 1.226 g CBDA 且將混合物在室溫下攪拌 18 小時。此後，用 30 g THF 稀釋反應混合物且倒入過量水中以

使聚合物沈澱。在 40°C 下於真空中乾燥沈澱之產物 24 小時以產生呈灰白色固體之聚醯胺酸 (PAA-13)。固有黏度 $[\eta]=0.58$ dl/g。

【0101】 聚合物實施例 P15：自二胺 1 (2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷) 及 CBDA (嵌段 1) 及二胺 2 (4,4'-氧基雙苯胺) 及 CBDA (嵌段 2) 製備嵌段型共聚聚醯胺酸；嵌段 1:嵌段 2 之比=11:89 (重量%)。類似於在聚合物實施例 P13 中製備 PAA-13,藉由使用 0.1295 g 2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷、11.8821 g N-甲基-吡咯啉酮、0.1948 g CBDA 及 1.4018 g 4,4'-氧基雙苯胺、0.0371 g 琥珀酸酐、1.2014 g CBDA 製備聚醯胺酸 PAA-15。在室溫下 18 小時之後,獲得透明、黏滯溶液,固有黏度 $[\eta]=0.5016$ dl/g。此溶液可直接用於製備根據本發明之組成物。

【0102】 自聚醯胺酸形成聚醯亞胺：

聚合物實施例 PI 1：

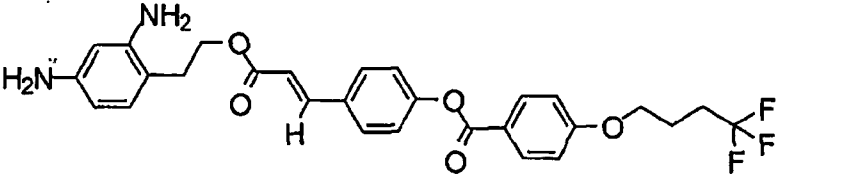
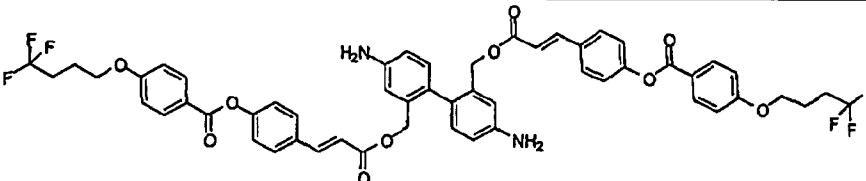
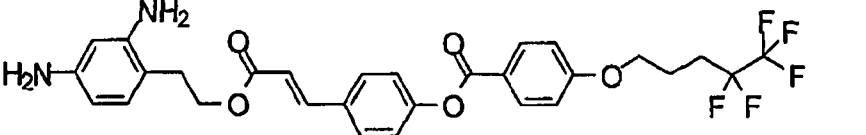
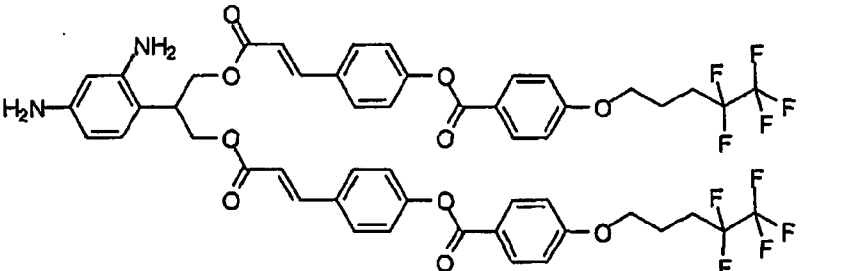
【0103】 將 1.45 g 來自聚合物實施例 4 之聚醯胺酸溶解於 3.5 ml NMP 中。向其中添加 0.165 ml 吡啶及 0.195 ml 乙酸酐。在 80°C 下進行脫水及閉環 2 小時。用 10 ml NMP 稀釋反應混合物,藉由傾入 100 ml 二乙醚中沈澱且藉由過濾來收集。聚合物藉由傾入 200 ml 水中而自 10 ml THF 再沈澱且藉由過濾來收集。在室溫下於真空中乾燥再沈澱產物以產生 1.10 g 呈灰白色固體之聚醯亞胺 (PI-1)。固有黏度 $[\eta]=0.40$ dL/g；亞胺化程度 42%。

聚合物實施例 PI 2：

【0104】 類似於製備聚合物實施例 18, 聚合物實施例 5 之聚醯胺酸用於產生呈灰白色固體之對應聚醯亞胺 (PI-2)。固有黏度 $[\eta]=0.65$ dL/g。

【0105】 製備包含光配向基團之光敏化合物(II)

用於製備聚合物之二胺 NH₂-PD-NH₂之清單

結構	名稱
	PD1
4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸 4-[(1E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基丙-1-烯基]苯基酯 根據 US 8,173,749，類似於實施例 3	
	PD2
4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸 [4-[(E)-3-[[5-胺基-2-[4-胺基-2-[(E)-3-[4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲醯基]氧基苯基]丙-2-烯醯基]氧甲基]苯基]苯基]甲氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯 根據 US 8,173,749 實施例 7	
	PD3
4-(4,4,5,5,5-五氟戊氧基)苯甲酸[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯 根據 US 8,173,749 實施例 4	
	PD4
4-(4,4,5,5,5-五氟戊氧基)苯甲酸 [4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)-3-[(E)-3-[4-(4,4,5,5,5-五氟戊氧基)苯甲醯基]氧基苯基]丙-2-烯醯基]氧基-丙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]酯 根據 US 8,173,749，類似於實施例 8	

光聚合物實施例 PP1：自二胺 PD1 及二酐 TCA 製備聚醯胺酸。

【0106】 在室溫下由 6.56 ml NMP 中之 2.117 g (3.66 mmol) 二胺 PD1 製備溶液。將溶液冷卻至 0°C 且添加 0.820 g (3.66 mmol) 2,3,5-三羧基-環戊乙酸-1,2:3,4-二酐 (TCA)。將反應混合物在 0°C 下攪拌 2 小時，接著在室溫

下攪拌 21 小時。此後，用 18 ml THF 稀釋反應混合物且緩慢倒入 800 ml 水中以使聚合物沈澱。在 40°C 下於真空中乾燥沈澱之產物 24 小時以產生 2.76 g 呈白色固體狀之聚醯胺酸（名稱 PP-1）。固有黏度[η]=0.33 dL/g。

【0107】 類似於光聚合物實施例 PP1 中所述之程序，以下聚合物係由下表中指定之二胺及二酐製備：

光聚合物實施例	二胺	二酐	固有黏度[η]
PP2	PD2	TCA	0.50 dl/g
PP3	PD2 + PD4 質量比 95:5	TCA	0.48 dl/g
PP4	PD2 + PD4 質量比 90:10	TCA	0.48 dl/g
PP5	PD2 + PD4 質量比 80:20	TCA	0.33 dl/g
PP6	PD2 + PD3 質量比 90:10	TCA	0.39 dl/g
PP7	PD2 + PD3 質量比 80:20	TCA	0.31 dl/g

製備本發明之光配向組成物

- 【0108】 如上文所述製備均聚或共聚聚醯亞胺及聚醯胺酸化合物(I)。
- 【0109】 可如上文所述製備包含光配向基團之光敏化合物(II)。
- 【0110】 一般程序：藉由以所需重量比將化合物(I)及(II)與溶劑或溶劑混合物混合且澈底攪拌直至達到完全溶解來製備所需濃度之溶液。必要時，添加添加劑且隨後過濾（Sartorius PTFE 0.2 μ m）根據本發明之調配物且如本申請案實施例中所述來使用。結果（濃度%係以重量計）：

實施例	化合物(I) (%)		溶劑 1 (%)		聚合物濃度 (%)	溶液品質
	化合物(II) (%)		溶劑 2 (%)			
			溶劑 3 (%)			
			溶劑 4 (%)			
F1.	PAA-1	97	NMP	60	4.5	○
	PP2	3	BC	40		
F2. (比較)	PAA-2	97	NMP	60	4.5	○
	PP2	3	BC	40		
F3.	PAA-1	90	NMP	60	4.5	○

	PP2	10	BC	40		
F4. (比較)	PAA-2	90	NMP	60	4.5	○
	PP2	10	BC	40		
F5.	PAA-1	95	NMP	60	7.5	○
	PP2	5	BC	40		
F6.	PAA-1	97	NMP	25	4.5	○
	PP2	3	GBL	25		
			DEE	40		
			MIAC	10		
F7. (比較)	PAA-2	97	NMP	25	4.5	○
	PP2	3	GBL	25		
			DEE	40		
			MIAC	10		
F8.	PAA-1	97	NMP	25	4.5	○
	PP2	3	GBL	25		
			DEE	40		
			2-庚酮	10		
F9. (比較)	PAA-2	97	NMP	25	4.5	○
	PP2	3	GBL	25		
			DEE	40		
			2-庚酮	10		
F10.	PAA-1	97	NMP	25	4.5	○
	PP2	3	GBL	25		
			DEE	40		
			3-庚酮	10		
F11. (比較)	PAA-2	97	NMP	25	4.5	○
	PP2	3	GBL	25		
			DEE	40		
			3-庚酮	10		
F12.	PAA-1	97	NMP	25	4.5	○
	PP2	3	GBL	25		
			DEE	40		
			4-庚酮	10		
F13. (比較)	PAA-2	97	NMP	25	4.5	○
	PP2	3	GBL	25		
			DEE	40		
			4-庚酮	10		
F14.	PAA-1	97	NMP	25	4.5	○
	PP2	3	GBL	25		
			DEE	40		
			5-甲基-3-庚酮	10		
F15. (比較)	PAA-2	97	NMP	25	4.5	○
	PP2	3	GBL	25		
			DEE	40		
			5-甲基-3-庚酮	10		
F16.	PAA-1	97	NMP	25	4.5	○
	PP2	3	GBL	25		
			DEE	40		
			EEP	10		

F17. (比較)	PAA-2 PP2	97 3	NMP GBL DEE EEP	25 25 40 10	4.5	○
F18.	PAA-1 PP2	97 3	NMP GBL DEE 丁酸異戊酯	25 25 40 10	4.5	○
F19. (比較)	PAA-1 PP2	97 3	NMP GBL DEE 丁酸異戊酯	25 25 40 10	4.5	○
F20.	PAA-1 PP2	95 5	NMP GBL DEE 丁酸異戊酯	25 25 40 10	4	○
F21.	PAA-1 PP2	97 3	NMP GBL DEE	25 25 40	4.5	○
			縮丁醛	10		
F22.	PAA-1 PP2	95 5	NMP GBL DEE 縮丁醛	25 25 40 10	4	○
F23.	PAA-1 PP2	95 5	NMP GBL DEE MIAC	25 25 40 10	4	○
F24.	PAA-1 PP2	95 5	NMP GBL DEE 縮丙醛	25 25 40 10	4	○
F25.	PAA-1 PP2	95 5	NMP GBL DEE 碳酸二乙酯	25 25 40 10	4	○
F26.	PAA-1 PP2	95 5	NMP BC EEP	50 30 20	7.5	○
F27.	PAA-1 PP2	95 5	NMP BC 縮丁醛	50 30 20	7.5	△
F28.	PAA-1 PP2	95 5	NMP BC 縮丙醛	50 30 20	7.5	○
F29.	PAA-1 PP2	95 5	NMP BC 丁酸異戊酯	50 30 20	7.5	○

F30.	PAA-1	95	NMP	50	7.5	○
	PP2	5	BC	30		
			MIAC	20		
F31.	PAA-13	97	NMP	25	4.5	○
	PP2	3	GBL	25		
			DEE	40		
			EEP	10		
F32.	PAA-15	97	NMP	25	4.5	○
	PP2	3	GBL	25		
			DEE	40		
			EEP	10		

【0111】 符號及縮寫清單

○：溶液均質、透明且完全可溶

△：溶液渾濁，不透明

X：聚合物之沈澱

N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）、(γ)-丁內酯（GBL 或 BL）、乙二醇單丁醚或丁基乙二醇或丁基賽路蘇（BC）、二伸乙甘醇二乙醚（DEE 或 DEDG）、丙酸 3-乙氧基乙酯（EEP）、甲基異戊基酮（MIAC）。

應用實施例

單元製備及評估.

【0112】 以如下方式製備液晶單元，其中液晶藉由本發明之光配向塗層配向：

【0113】 將化合物(I)及(II)之 4.5 重量%溶液持續 30 秒以 1600-2100 rpm 之旋轉速度旋塗至兩個 ITO 塗佈之玻璃基板上。在旋塗之後，基板經受烘烤程序，其由 80°C 下持續 1.5 分鐘之預烘烤及 200°C 之溫度下持續 40 分鐘之後烘烤組成。所得層厚度為約 100 nm。塗佈之聚合物層位於頂部之基板以相對於基板表面之法線 40°之入射角暴露於線性偏振 UV 光（LPUV）。偏振平面在橫跨基板法線及光之傳播方向之平面內。應用之暴露劑量為

280-330 nm 之波長下之 20 mJ/cm²。在 LPUV 暴露之後，藉由 2 個基板組裝單元，暴露聚合物層面向單元內部。基板相對於彼此進行調節，使得誘導之配向方向彼此平行（在藉由摩擦程序配向之情況下，對應於反平行摩擦組態）。單元為用液晶 MLC-6610（Merck KGA）填充之毛細管，該液晶具有負介電各向異性。填充之單元再在 130°C 下經受熱退火 30 分鐘，進而完成單元方法。

【0114】 在 60°C 下量測此單元之電壓保持率。隨後經 T=16.67 ms 及 T=1667 ms 之時段量測 V₀ (t=0 處之 V) =1 V 之情況下之 64 μs 之電壓浪湧之電壓衰減 V（在 T=16.67 ms 及 T=1667 ms 處）。隨後測定電壓保持率（VHR），藉由 VHR (%) = V_{rms} (t = T)/V₀ * 100 給出。

【0115】 使用晶體旋轉法量測傾斜角。藉由偏振顯微法測定液晶定向。

結果：

實施例	化合物(I) (%) 化合物(II) (%)	溶劑 1 (%) 溶劑 2 (%) 溶劑 3 (%) 溶劑 4 (%)	VHR (%) 16.67 ms/ 1667 ms	傾 斜 角	定向
A1	PAA-1 97 PP2 3	NMP 60 BC 40	99.50 / 95.20	88.62°	垂直
A2 (比較)	PAA-2 97 PP2 3	NMP 60 BC 40	99.20/91.30	88.50°	垂直
A3	PAA-1 90 PP1 10	NMP 60 BC 40	99.45 / 94.50	86.67°	垂直
A4 (比較)	PAA-2 90 PP1 10	NMP 60 BC 40	99.20/91.52	87.60	垂直
A5	PAA-1 97 PP2 3	NMP 25 GBL 25 DEE 40 MIAK 10	99.35 / 93.48	88.54	垂直
A6 (比較)	PAA-2 97 PP2 3	NMP 25 GBL 25 DEE 40 MIAK 10	99.00 / 93.43	88.58°	垂直

A7	PAA-1 97 PP2 3	NMP 25 GBL 25 DEE 40 2-庚酮 10	99.35/94.19	88.59	垂直
A8 (比較)	PAA-2 97 PP2 3	NMP 25 GBL 25 DEE 40 2-庚酮 10	99.07/93.58	88.57°	垂直
A9	PAA-1 97 PP2 3	NMP 25 GBL 25 DEE 40 3-庚酮 10	99.30 / 93.65	88.56	垂直
A10 (比較)	PAA-2 97 PP2 3	NMP 25 GBL 25 DEE 40 3-庚酮 10	99.02 / 93.50	88.60°	垂直
A11	PAA-1 97 PP2 3	NMP 25 GBL 25 DEE 40 4-庚酮 10	99.35/94.19	88.60	垂直
A12 (比較)	PAA-2 97 PP2 3	NMP 25 GBL 25 DEE 40 4-庚酮 10	99.07/93.14	88.62°	垂直
A13	PAA-1 97 PP2 3	NMP 25 GBL 25 DEE 40 5-甲基 3-庚酮 10	99.30/94.45	88.64	垂直
A14 (比較)	PAA-2 97 PP2 3	NMP 25 GBL 25 DEE 40 5-甲基 3-庚酮 10	99.10/93.27	88.62°	垂直
A15	PAA-1 97 PP2 3	NMP 25 GBL 25 DEE 40 EEP 10	99.37/93.76	88.58	垂直
A16 (比較)	PAA-2 97 PP2 3	NMP 25 GBL 25 DEE 40 EEP 10	99.10/91.10	88.53°	垂直
A17	PAA-1 97 PP2 3	NMP 25 GBL 25 DEE 40 丁酸異戊酯 10	99.27 / 93.96	88.55	垂直
A18	PAA-1 97 PP2 3	NMP 25 GBL 25 DEE 40 縮丁醛 10	99.35 / 94.32	88.52	垂直

【0116】 參考上表中之結果，相比於包含來自不攜有酚 OH-基之二胺 2 之重複結構單元的化合物 PAA-2（聚合物實施例 2），包含來自攜有酚 OH-基之二胺 1 之重複結構單元的化合物 PAA-1（聚合物實施例 P1）顯示極佳電壓保持率效能。當化合物 PAA-1 與光聚合物化合物(II)一起用於組成物中時，其不干擾液晶之配向且維持良好垂直定向。

【符號說明】

無

I682968

發明摘要

※ 申請案號 : 104105206

※ 申請日 : 104年2月16日

※ IPC 分類 :

C08L 79/08 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

C09K 19/56 (2006.01)

G02F 1/1337 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

液晶配向組成物, 液晶配向膜及液晶顯示元件

Liquid Crystal Alignment Composition, Liquid Crystal Alignment Film and

Liquid Crystal Display Element

【中文】

本發明係關於一種用於液晶之配向之光配向組成物。另外，本發明係關於由該組成物製備之液晶配向膜及塗層以及製造光學及電光學元件及裝置之用途。

【英文】

The present invention relates to a photo-alignment composition for the alignment of liquid crystals. Further the present invention relates to the liquid crystal alignment film and coating layer prepared from the said composition and the use to fabricate optical and electrooptical elements and devices.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

液晶配向組成物、液晶配向膜及液晶顯示元件

Liquid Crystal Alignment Composition, Liquid Crystal Alignment Film and
Liquid Crystal Display Element

【技術領域】

【0001】 本發明係關於用於液晶之配向之光配向組成物、由該組成物製備之液晶配向膜及塗層以及製造光學及電光學元件及裝置之用途。

【先前技術】

【0002】 液晶顯示器 (LCD) 當前在電子資訊之可視化領域占主要地位。其已廣泛用於汽車及電信裝置、電腦之顯示器、膝上型電腦及平板電腦以及智慧型手機及數位相機中。最近開發的 LCD 之特徵為快速回應時間、廣闊視角、高亮度及高對比率。

【0003】 在製備 LCD 裝置中，液晶分子之配向方法起關鍵作用。通常，與液晶分子接觸之配向層提供 LC 分子之預定義配向方向及預傾角。

【0004】 製備此等配向層之方法為此項領域中之專家已知。習知地，LCD 玻璃基板上之薄聚合物層（大多為聚醯亞胺型聚合物）藉由特殊的布單向摩擦。然而，此方法具有一系列缺點，如例如形成粉塵，其干擾整合式電子器件，以及形成刮痕，其於製造高解析度顯示器中產生問題。此外，摩擦過程使得生產結構化配向層極其困難。

【0005】 該等缺點可藉由以光配向方法替換摩擦方法，使用藉由偏振光照射之薄聚合物層且因此在 LC 分子中誘導配向方向而避免，參見例如

「Photoalignment of Liquid Crystalline Materials: Physics and Applications」, V.G. Chigrinov, V.M. Kozenkov, Hoi-S. Kwok, Wiley-SID Series in Display Technology, John Wiley & Sons, Ltd, 2008, 及其中所引用之參考文獻。光配向現今為生產 VA (垂直配向)-LCD 之既定技術。為了滿足當前顯示器效能要求, 配向材料必須滿足各種材料特徵, 最重要的為:

- 高電壓保持 (滯留) 率 (VHR)。
- 低配向能量量變曲線 (短照射時間或低照射能量)。
- 減少之 AC 影像殘留。

【0006】 關於電壓滯留, 在短時段期間將電荷施加至像素電極且隨後必須不因液晶材料之電阻而排出。保持電荷及避免電壓降之能力藉由所謂的「電壓保持率」(VHR) 定量。其為在一個幀週期內之像素處之 RMS-電壓 (均方根電壓) 與施加之電壓之初始值之比。具有改良之 VHR 之光配向材料例如描述於 WO-A-99/49360、美國專利第 6,066,696 號、美國專利第 6,027,772 號、WO-A-99/15576 及 WO-A-99/51662 中。在 WO-A-99/49360、美國專利第 6,066,696 號、美國專利第 6,027,772 號及美國專利 8 173,749 中, 描述含有光配向聚合物及聚醯亞胺之聚合化合物之摻合物。

【0007】 當前, 用於摩擦方法或光配向方法之配向膜之最佳材料為來自聚醯亞胺類別之樹脂, 其來源於相應聚醯胺酸樹脂。此等聚醯亞胺由於其突出的物理特性, 諸如耐熱性、對液晶材料之親和力及機械強度而為人已知。在用於光配向方法之聚醯亞胺的情況下, 光配向材料組成物不僅包含光敏聚合物及溶劑, 且亦包含其他非光敏聚合物及添加劑以精細調節最終調配物且使其最優化以用於製造具有良好效能之液晶顯示器。

【0008】 美國專利申請案第 2010//0266814 A1 號描述一種包含至少一種含有光配向基團之光敏化合物(I)及至少一種不含光配向基團之化合物(II)之光配向組成物。但顯示器行業存在不斷增長的開發用於液晶顯示器之低成本光配向材料組成物的需求。所使用之非光聚合物不應對最終光配向組成物之效能具有任何不利影響。因此，需要非光聚合物應具有極佳電特性，例如高電壓保持率。另一重要的要求為當非光聚合物與光敏聚合物一起混合以用作光配向組成物時，其不應干擾由光敏聚合物賦予之液晶配向資訊。

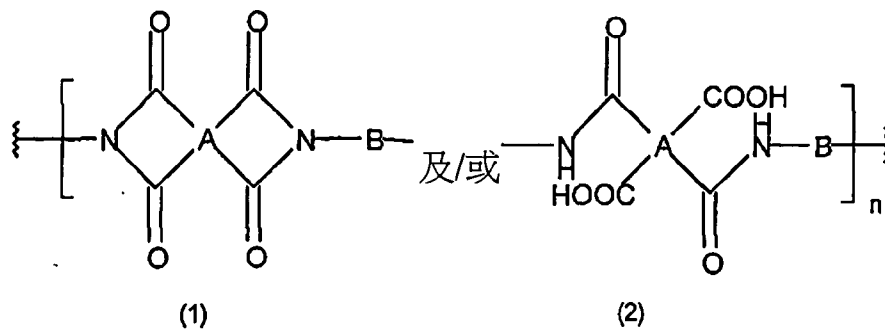
【發明內容】

【0009】 出人意料地，本發明人已發現包含來自攜有至少兩個酚 OH-基之二胺的重複結構單元之來自聚醯亞胺及/或聚醯胺酸化合物類別之非光聚合物在此等聚合物與包含光配向基團之光敏聚合物一起混合時向液晶配向層提供極佳電效能，諸如高電壓保持率及良好液晶配向特徵。

【0010】 包含來自攜有酚 OH-基之二胺的重複結構單元之包含聚醯亞胺及/或聚醯胺酸化合物之組成物在使用光酸產生劑之感光性樹脂組成物中之用途已描述於日本專利申請案 JP 2008/222 937 中。由於其腐蝕性，其無法用於本發明之光配向組成物中。

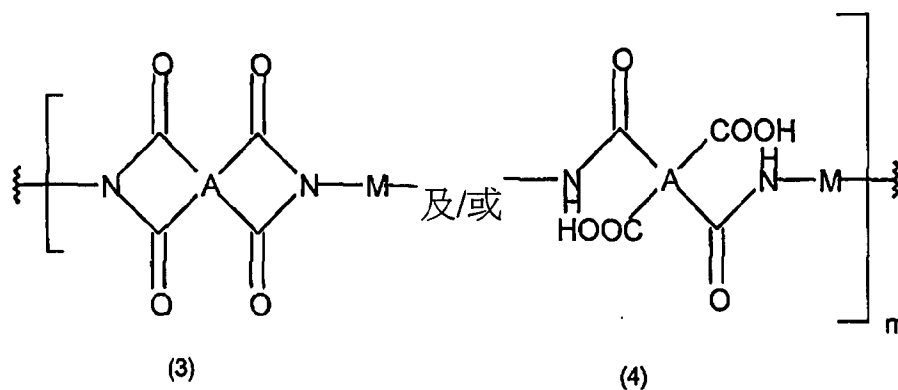
【0011】 本發明之光配向組成物包含：

a) 至少一種由通式 1 表示之聚醯亞胺及/或聚醯胺酸化合物(I)，其包含重複結構單元(1)及/或(2)



(式 1)

及/或由通式 2 表示之重複結構單元，其包含重複結構單元(3)及/或(4)



(式 2)

其中

A 為四羧酸二酐之四價有機殘基，

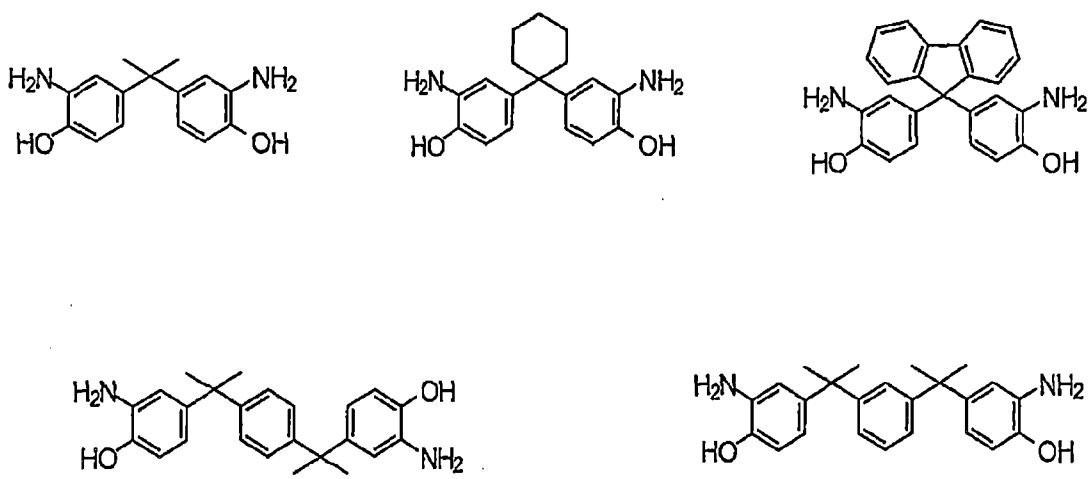
B 為無酚 OH-基之經取代或未經取代之非芳族或芳族二胺 $\text{NH}_2\text{-B-NH}_2$ 之二價殘基，

M 為攜有至少兩個酚 OH-基之經取代或未經取代之芳族二胺 $\text{NH}_2\text{-M-NH}_2$ 之二價殘基，

n 及 m 為整數且總和 $n+m$ 具有 10 至 200 之值，其中 m 大於 0 且 n 等於 0 或大於 0，

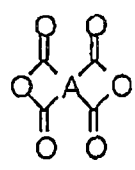
其限制條件為至少 5 重量%的攜有酚 OH-基 $\text{NH}_2\text{-M-NH}_2$ 之芳族二胺存在

基苯酚：



(式 5)

【0027】 本發明中用以製備聚醯亞胺或聚醯胺酸化合物(I)之四羧酸二酐並不受特定限制。其包括脂族四羧酸二酐、環脂族/脂環族四羧酸二酐或芳脂族/芳族四羧酸二酐。環脂族/脂環族四羧酸二酐為較佳的。許多四羧酸二酐為液晶配向材料領域之專家已知且用作製備用於摩擦方法或光配向技術之液晶配向膜之單體或共聚單體。其可單獨使用或以兩種或兩種以上的組合形式使用。其由以下通式 6 表示：



(式 6)

【0028】 適用於本發明之脂族或環脂族/脂環族四羧酸二酐之實例包括（但不限於）：

- 2,3,5-三羧基-環戊乙酸-1,2:3,4-二酐（所有異構體）
- 1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐；

- 1,3-二甲基-1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐；
- 1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐；
- 1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐；
- 1,2,3,4-環戊烷四甲酸二酐；
- 2,3,5-三羧基環戊乙酸二酐；
- 3,5,6-三羧基降冰片烷-2-乙酸二酐；
- 2,3,4,5-四氫呋喃四甲酸二酐；
- 5-(2,5-二側氧基四氫-3-呋喃基)-3a,4,5,9b-四氫萘并[1,2-c]呋喃-1,3-二酮；
- 5-(2,5-二側氧基四氫-3-呋喃基)-5-甲基-3a,4,5,9b-四氫萘并[1,2-c]呋喃-1,3-二酮；
- 5-(2,5-二側氧基四氫-3-呋喃基)-5-乙基-3a,4,5,9b-四氫萘并[1,2-c]呋喃-1,3-二酮；
- 5-(2,5-二側氧基四氫-3-呋喃基)-7-甲基-3a,4,5,7a-四氫-2-苯并呋喃-1,3-二酮；
- 5-(2,5-二側氧基四氫-3-呋喃基)-7-乙基-3a,4,5,7a-四氫-2-苯并呋喃-1,3-二酮；
- 5-(2,5-二側氧基四氫-3-呋喃基)-6-甲基六氫-2-苯并呋喃-1,3-二酮，
- 6-(2,5-二側氧基四氫-3-呋喃基)-4-甲基六氫-2-苯并呋喃-1,3-二酮，
- 5-(2,5-二側氧基四氫呋喃亞甲基)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二甲酸二酐；
- 雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四甲酸二酐；
- 雙環[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四甲酸二酐；
- 1,8-二甲基雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四甲酸二酐；

iv) 若第一嵌段含有胺端基，則第二嵌段應含有酸酐端基。

【0049】 方法 A 及 B 均同樣適用於製備呈嵌段聚合物形式之化合物(I)，但方法 A 由於其簡單性及經濟優勢而為較佳的。

【0050】 本發明之液晶光配向組成物之化合物(II)為包含光配向基團之光敏化合物。化合物(II)之量為化合物(I)及化合物(II)之重量總和之 0.5 重量%至 50 重量%，較佳 1 重量%至 30 重量%且更佳 2 重量%至 20 重量%。至少一種化合物(II)必須包含於本發明之組成物中以賦予所需光配向特性。許多包含光配向基團之光敏化合物(II)為液晶配向材料領域之專家已知。其用於製備用於製造光學及電光學裝置之液晶光配向膜。此類用於光配向方法之光敏化合物及其應用例如揭示於以下出版物中：O. Yaroshuk, Y. Renikov, J. Mater. Chem., 2012, 22, 286 - 300 及其中所引用之參考文獻；美國專利第 5,389,698 號；美國專利第 5,838,407 號；美國專利第 5,602,661 號；美國專利第 6,160,597 號；美國專利第 6,369,869 號；美國專利第 6,717,644 號；美國專利第 6,215,539 號；美國專利第 6,300,991 號及美國專利第 6,608,661 號。在本發明之上下文中，「光配向基團」為各向異性地吸收光輻射之光敏官能基。其藉由以配向光（其在大多數情況下由偏振光輻射組成）照射來誘導液晶之各向異性分子配向。當經照射時，本發明之光配向基團經歷光反應，諸如光交聯反應、二聚化反應、順式/反式異構化反應、重排反應及降解反應。因此，本發明之光配向基團為經歷以上反應之官能基。

【0051】 總體上，本發明之包含光配向基團之光敏化合物(II)為單體、寡聚物、樹枝狀聚合物、預聚物及聚合物，包括共聚物，其中

光配向基團包含光敏官能基，諸如 α , β -不飽和亞硝酸酯基； α , β -

不飽和羰基，其中羰基亦可為酯-、醯胺、醯亞胺、醯肼或硫酯官能基之一部分，包括桂皮酸酯及查耳酮；

香豆素及喹諾酮；

芪；

偶氮基；

色酮及呋喃；

單乙炔基及二-乙炔基；

烯-炔基，或

可光降解聚合物，

此等官能基可未經取代或包含諸如以下之取代基：

鹵素（氟、氯、溴）；氰基；C₁-C₄ 烷氧基；羧酸；具有直鏈或分支鏈 C₁-C₁₂ 烷基之酯基，視情況經氟基或氰基取代；具有 1 至 12 個 C 原子之直鏈或分支鏈烷基及環烷基，視情況經氟基或氰基取代；具有 6 至 18 個 C 原子之芳族基，視情況經上述基團取代。

【0052】 包含光配向基團之較佳光敏化合物(II)為聚醯亞胺及/或聚醯胺酸寡聚物及聚合物，包括共聚物，其中光配向基團包含光敏官能基，諸如 α , β -不飽和腈基； α , β -不飽和羰基，其中羰基亦可為酯-、醯胺或硫酯官能基之一部分，包括桂皮酸酯及查耳酮；

香豆素；

芪，及

偶氮基，

其中此等光敏官能基可未經取代或包含諸如以下之取代基：

含義。

【0058】 結構(7)表示偶氨基。

【0059】 結構(8)表示芪基，其中 Y 為 H、腈 (CN) 或其他拉電子基團，且 subst.表示與關於結構(5)所述相同之含義。

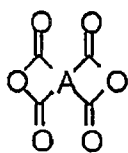
【0060】 結構(9)表示香豆素基。

【0061】 結構(10)表示 α, β -不飽和腈基。

【0062】 包含光配向基團之尤佳光敏化合物(II)為根據式 7 及式 8 之聚醯亞胺及/或聚醯胺酸聚合物及共聚物，其中光配向基團選自桂皮酸酯(5)、香豆素(9)及芪(8)之基團。其中此等官能基可未經取代或包含取代基，諸如鹵素（氟、氯、溴）；氰基； C_1 - C_4 烷氧基；羧酸；具有直鏈或分支鏈 C_1 - C_{12} 烷基之酯基，視情況經氟基或氰基取代；具有 1 至 12 個 C 原子之直鏈或分支鏈烷基及環烷基，視情況經氟基或氰基取代；具有 6 至 18 個 C 原子之芳族基，視情況經上述基團取代。

【0063】 用於製備此等尤佳光敏化合物(II)之二胺 NH_2 -PD- NH_2 之非限制性實例例如揭示於美國專利申請案 US 8 173 749 B2，第 4 欄第 17 行至第 31 欄第 7 行中，該文件在此以引用方式併入。

【0064】 來自聚醯亞胺及/或聚醯胺酸寡聚物及聚合物（包括共聚物）類別之較佳光敏化合物(II)可藉由液晶配向材料領域之專家已知之方法製備。其較佳藉由使至少一種四羧酸二酐



與至少一種在分子結構中包含光配向基團之二胺 $\text{NH}_2\text{-PD-NH}_2$ 於有機溶劑或溶劑混合物中反應而合成。

【0065】 用於合成之酸酐官能基相對於胺官能基之比例可任意選擇，但將在一定程度上決定所得聚合物化合物(II)之平均分子量，如例如藉由其固有黏度 $[\eta]$ 表示。較佳地，酸酐分子當量相對於胺分子當量之比將在 0.75 至 1.25 範圍內。

【0066】 有機溶劑或溶劑混合物之類型不受特定限制，只要初步形成之聚醯胺酸(II)溶解即可。較佳為具有高介電常數及高極性但缺乏酸性氫原子之非質子性極性溶劑，諸如 N-甲基吡咯啉酮或 N-乙基吡咯啉酮及 γ -丁內酯。尤佳為 N-甲基吡咯啉酮及 N-乙基吡咯啉酮或 N-甲基吡咯啉酮及/或 N-乙基吡咯啉酮與 γ -丁內酯之混合物。

【0067】 溶劑或溶劑混合物之量不受特定限制。較佳地，選擇其屬於以反應混合物（溶劑+二酐+二胺）之總量計約 99.9 重量%至 60 重量%範圍內。可便利地選擇溶劑之量以允許易於處理聚醯胺酸溶液以及進行本發明之光配向組成物之後續製備而不必在與其他組分混合之前藉由例如另外蒸發溶劑來調節聚合物濃度。

【0068】 聚合物合成在 -20°C 至約 100°C ，更佳 -10°C 至 80°C 之溫度下進行，反應時間較佳在 30 分鐘至 48 小時範圍內。

【0069】 初步形成之反應產物主要呈聚醯胺酸(II)形式，由胺基之開環加成衍生為環酐基。其可按原樣用於直接製備本發明之光配向組成物，或聚醯胺酸化合物(II)可藉由使聚合物溶液在諸如水或甲醇之非溶劑中沈澱，接著在減壓下乾燥所收集之固體聚合物而以固體形式分離。使聚醯胺

/或聚醯亞胺不沈澱即可)。非極性不良溶劑之實例包括(但不限於)諸如下之群: 烴及鹵化烴溶劑, 只要溶解之聚醯胺酸及/或聚醯亞胺(I)及(II)不沈澱即可。尤佳極性質子性或非質子性不良溶劑包括單烷基化或二烷基化二醇醚及烷氧基脂族羧酸酯, 諸如 3-乙氧基丙酸乙酯。以本發明組成物之總重量計, 溶劑或溶劑混合物 c)之重量為 99.5 重量%至 70 重量%, 較佳 99 重量%至 80 重量%且更佳 98 重量%至 90 重量%。

【0079】 另外, 本發明之組成物可視情況包含一種或若干種添加劑。其通常以少量使用以改良本發明之組成物之某些效能標準, 諸如塗佈及印刷特性、儲存穩定性及顏色形成之抑制以及例如改善由本發明之組成物產生之配向層之機械及熱特性及光配向特性。其通常分類為諸如下之群: 抗氧化劑、抑制劑、穩定劑、表面活性劑、流動改進劑、消泡劑、敏化劑、黏著促進劑、搖變劑、顏料、引發劑及其他試劑。非限制性實例為對苯二酚、2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚(BHT)、4-乙氧基苯酚、4-甲氧基苯酚、啡噻嗪及 N-苯基-2-萘胺。以組成物之總重量計, 組成物中之添加劑之量通常小於 20%, 較佳小於 10%且更佳小於 5%。

【0080】 本發明係關於一種用於液晶配向之光配向組成物, 其尤其包含來自聚醯亞胺及/或聚醯胺酸化合物之類別之非光聚合物化合物(I), 包含來自攜有酚 OH-基之二胺之重複結構單元。當此等化合物(I)用於以上配向組成物中時, 其在不影響上述組成物中之光聚合物化合物(II)之電光效能的情況下提供極佳電氣效能, 諸如極佳電壓保持率及良好液晶配向特徵。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

實施例

定義

BC=丁基賽路蘇（2-丁氧基乙醇）

縮丁醛=甲醛二正丁基乙縮醛

DEE=二仲乙甘醇二乙醚

DMSO=二甲亞砜

EEP=3-乙氧基丙酸乙酯

GBL= γ -丁內酯

MIAC=甲基異戊基酮（2-甲基-5-己酮）

MLC-6610（Merck KGA）=Licristal® MLC-6610（Merck KGA），向列液

晶

NMP=N-甲基-吡咯啉酮

o.th.=理論值之

Pd/C=鈀/碳（催化劑）

THF=四氫呋喃

材料及組分之可用性

【0081】 聚醯亞胺或聚醯胺酸化合物(I)係由二酐及二胺 $\text{NH}_2\text{-B-NH}_2$ 及 $\text{NH}_2\text{-M-NH}_2$ 製備，如聚合物實施例中所述。

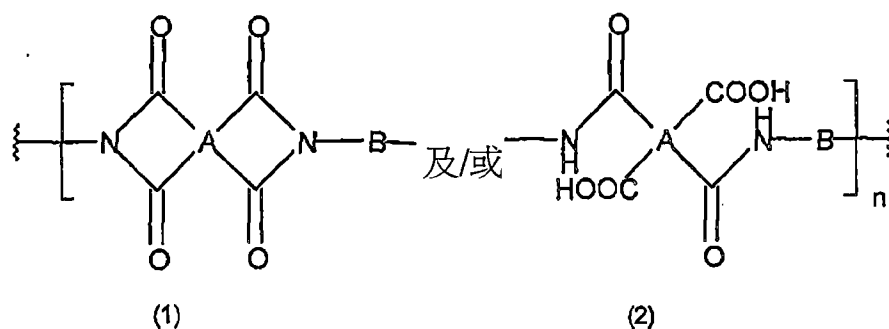
【0082】 二酐（A-二酐）為市售材料或可藉由已知方法製備。

【0083】 無額外酚 OH-基之二胺 $\text{NH}_2\text{-B-NH}_2$ 一般獲自商業來源。

【0084】 具有額外酚 OH-基之二胺 $\text{NH}_2\text{-M-NH}_2$ 為市售的或可藉由已

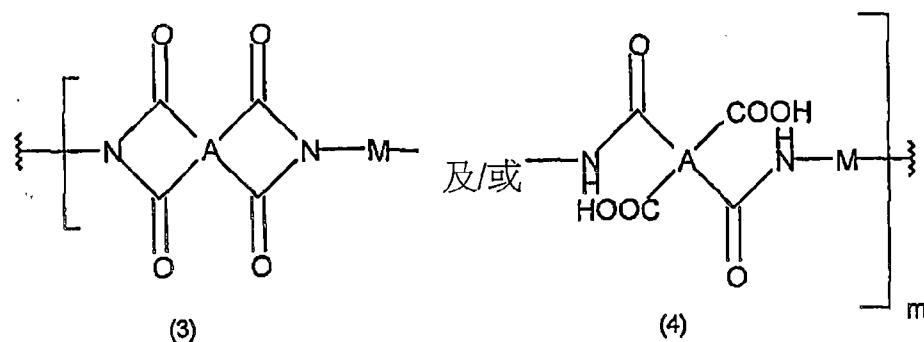
1. 一種液晶光配向組成物，其包含：

a) 至少一種由通式 1 表示之聚鹽亞胺及/或聚鹽胺酸化合物(I)，其包含重複結構單元(1)及/或(2)



(式1)

及/或由通式 2 表示之重複結構單元，其包含重複結構單元(3)及/或(4)



(式 2)

其中

A 為四羧酸二酐之四價有機殘基，

B 為無酚 OH-基之經取代或未經取代之非芳族或芳族二胺 $\text{NH}_2\text{-B-NH}_2$ 之二價殘基，

M 為攜有至少兩個酚 OH-基之經取代或未經取代之芳族二胺 $\text{NH}_2\text{-M-NH}_2$ 之二價殘基，

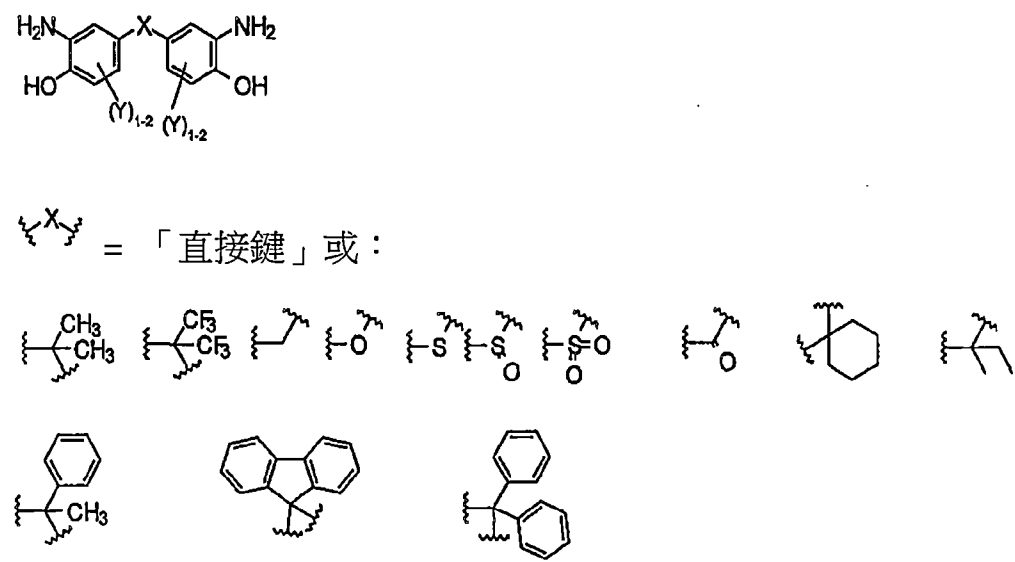
n 及 m 為整數且總和 n+m 具有 10 至 200 之值，其中 m 大於 0 且 n 等於 0 或大於 0，

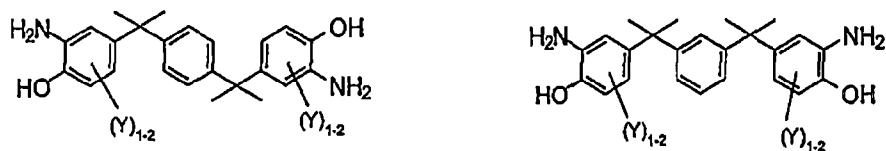
其限制條件為至少 5 重量%的該攜有酚 OH 基 NH₂-M-NH₂之芳族二胺存在於 100 重量%之化合物(I)中，

- b) 至少一種包含光配向基團之光敏化合物(II)，
- c) 溶劑或溶劑混合物，
- d) 視情況存在之至少一種添加劑，

且該化合物(I)之量為化合物(I)及化合物(II)之重量總和之 50 重量%-99.5 重量%，

其中具有至少兩個酚 OH 基 NH₂-M-NH₂之該等經取代或未經取代之芳族二胺為攜有至少兩個酚 OH 基且在分子結構中包含 2 或 3 個苯環之雙鄰胺基苯酚，其中該等酚 OH-基相對於該等橋聯基團 X 處於對位且該等胺基相對於該等酚 OH-基處於鄰位，如下式 4 中所描繪：

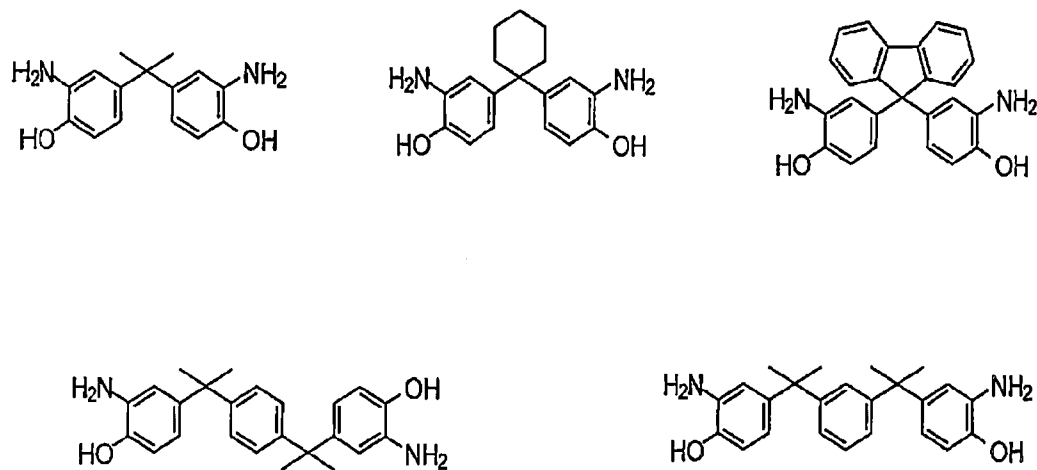




(式 4)

且 Y 表示氫原子、C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷氧基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之液晶光配向組成物，其中具有至少兩個酚 OH 基 NH₂-M-NH₂之該等芳族二胺係選自下式 5 中描繪之雙鄰胺基苯酚化合物：

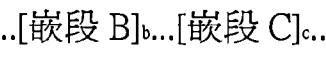


(式 5)。

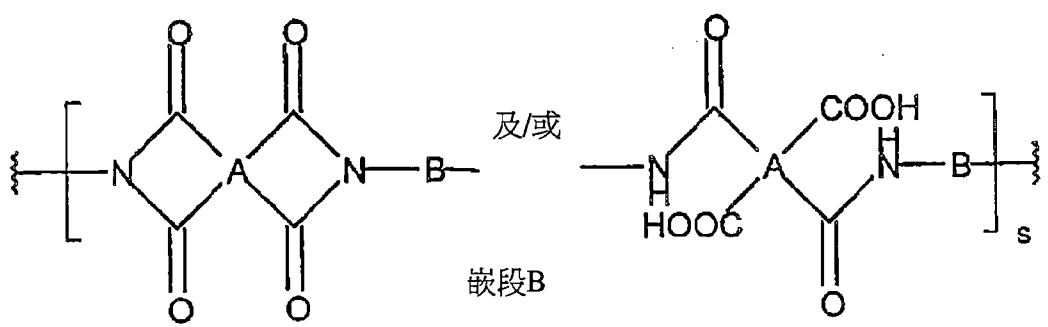
3. 如申請專利範圍第 1 或第 2 項之液晶光配向組成物，其中該聚醯亞胺及/或聚醯胺酸化合物(I)為共聚物，其包含至少一種分子類型之二酐及至少兩種分子類型之二胺，一種為無酚 OH 基之 NH₂-B-NH₂類型且一種為含有至少兩個酚 OH 基之 NH₂-M-NH₂，其限制條件為二胺 NH₂-M-NH₂之量為以二胺總量計 10 重量%。
4. 如申請專利範圍第 1 或第 2 項之液晶光配向組成物，其中該聚醯亞胺及/或聚醯胺酸化合物(I)包含至少一種分子類型之二酐及一種分子類型

之含有至少兩個酚 OH 基之二胺 $\text{NH}_2\text{-M-NH}_2$ 。

5. 如申請專利範圍第 1 或第 2 項之液晶光配向組成物，其中該化合物(I) 為包含以下重複嵌段單元之嵌段共聚物：

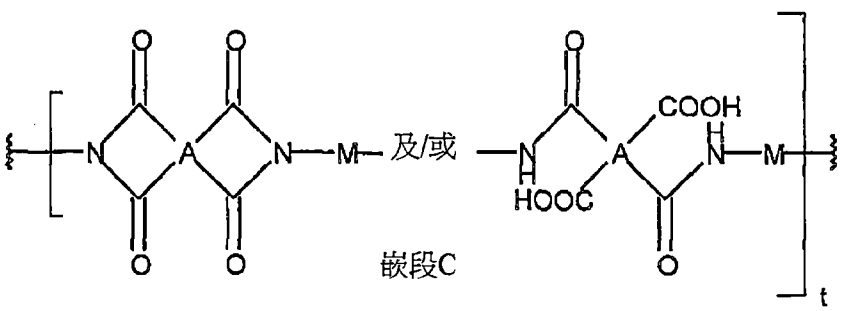


根據式 3，其中嵌段 B 包含預聚合重複結構單元，其來自至少一種分子類型之二酐及至少一種分子類型之無酚 OH-基之二胺 $\text{NH}_2\text{-B-NH}_2$



(式 3)

且根據式 4，嵌段 C 包含預聚合重複結構單元，其來自至少一種分子類型之二酐及至少一種分子類型之含有酚 OH-基之二胺 $\text{NH}_2\text{-M-NH}_2$



(式 4)

其中 A、B 及 M 具有與申請專利範圍第 1 項中所給出相同之含義，且 s、t 為表明嵌段 B 及嵌段 C 中之重複單元數目之整數，使得 $b*s+c*t$ 為 10 至 1000 之值，其限制條件為至少 10 重量%之該嵌段 C 之重複單元存在於 100 重量%之化合物(I)中。

6. 如申請專利範圍第 1 項之液晶光配向組成物，其中包含光配向基團之該光敏化合物(II)為單體、樹枝狀聚合物、預聚物或聚合物，其中該等光配向基團包含官能基，其選自下列組成之群：

桂皮酸酯、查耳酮；

香豆素及喹諾酮；及

芪；

其中此等官能基可未經取代或包含選自以下組成之群之取代基：氟；

氯；溴；氰基；C₁-C₄烷氧基；羧酸；具有直鏈或分支鏈 C₁-C₁₂烷基之酯基，視情況經氟基或氰基取代；具有 1 至 12 個 C 原子之直鏈或分支鏈烷基及環烷基，視情況經氟基或氰基取代；具有 6 至 18 個 C 原子之芳族基，視情況經該等上述基團取代。

7. 如申請專利範圍第 6 項之液晶光配向組成物，其中該聚合物為寡聚物或共聚物。
8. 如申請專利範圍第 1 或第 2 項之液晶光配向組成物，其中包含光配向基團之該光敏化合物(II)為聚合物。
9. 如申請專利範圍第 1 或第 2 項之液晶光配向組成物，其中該聚合物為寡聚物或共聚物。
10. 如申請專利範圍第 1 或第 2 項之液晶光配向組成物，其中包含光配向基團之該光敏化合物(II)為聚醯亞胺及/或聚醯胺酸聚合物。
11. 如申請專利範圍第 1 或第 2 項之液晶光配向組成物，其中該聚醯亞胺及/或聚醯胺酸聚合物為聚醯亞胺及/或聚醯胺酸寡聚物。
12. 一種光配向膜或塗層，其藉由以下方法製備：

- a) 將如申請專利範圍第 1 項之組成物塗覆於基板上以形成液晶配向膜或塗層，
 - b) 視情況乾燥，
 - c) 視情況在 80°C 至 230°C 下加熱該塗層，
 - d) 以適合之波長之配向光對經由步驟 a)至 c)製備之該光配向膜或塗層進行光照射以在該膜或塗層中誘導各向異性。
13. 一種光配向膜或塗層，其包含如申請專利範圍第 1 項之組成物。
14. 一種如申請專利範圍第 12 項之光配向膜或塗層之用途，其用於配向液晶化合物以製造結構化或非結構化光學及電光學元件及裝置。
15. 一種結構化或非結構化光學及電光學元件及裝置，其包含如申請專利範圍第 12 項之光配向膜或塗層。